

---

Charakterisierung der Ionendynamik in  
ionenleitenden Gläsern und  $\text{PrMnO}_3$  durch  
niederenergetische Alkaliionen-Bombardements

---

DISSERTATION

zur  
Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(*Dr. rer. nat.*)

dem  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt

von  
JOHANNES MARTIN, M.SC.  
geboren in Hadamar

Marburg (Lahn), 2016



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2013 bis Juli 2016 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel im Bereich Physikalische Chemie angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Christian Jooss

Einreichungstermin: 25.07.2016

Tag der mündlichen Prüfung: 01.09.2016

Hochschulkennziffer: 1180





*Für Sonja*  
*Für meine Familie*



The only way to do great work is to love what you do.

*Steve Jobs (1955 - 2011)*



# Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wird die Ionendynamik in Festkörperelektrolyten, seien es ionenleitende Calcium-Phosphatgläser, die ein Alkaliion enthalten, ein Borosilikatglas, das zwei Alkaliionen enthält oder das hoch leitende Praseodym-Manganoxid, untersucht. Die Ionentransport-Eigenschaften werden dabei mittels des kürzlich entwickelten Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT) und der Flugzeit-Sekundärionen Massenspektrometrie (ToF-SIMS) untersucht.

Alkalihaltige Calcium-Polyphosphatgläser mit der allgemeinen Zusammensetzung  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) werden synthetisiert und anschließend mittels BIIT und ToF-SIMS hinsichtlich der Struktur-Funktions-Beziehung untersucht. Hierfür werden die Änderungen in der ionischen Leitfähigkeit und die Änderungen der Aktivierungsenergie des Ionentransports in Abhängigkeit der Menge und der Art des Alkaliions betrachtet. Es wird beobachtet, dass die ionische Leitfähigkeit mit steigendem Alkaliionen-Anteil zunimmt, während der Wert der Aktivierungsenergie und die Glasübergangstemperatur absinken. Jedoch folgt die ionische Leitfähigkeit keinem eindeutigen Trend entsprechend des Calcium-Gehalts oder des verwendeten Alkaliions. In Ca40Y-Gläsern sinkt die Leitfähigkeit in Bezug auf das mobile Alkaliion in der Reihenfolge  $\sigma_{\text{Na}} > \sigma_{\text{K}} > \sigma_{\text{Rb}} > \sigma_{\text{Cs}}$ . Diese Reihenfolge ändert sich, wenn der Anteil an Alkaliionen erhöht wird, was in ein Absinken der Leitfähigkeit in der Reihenfolge  $\sigma_{\text{Cs}} > \sigma_{\text{Na}} > \sigma_{\text{Rb}} > \sigma_{\text{K}}$  in Ca20Y-Gläsern resultiert. Zudem wird beobachtet, dass der Fall, in dem die Größe des Alkaliions ähnlich der Größe des Calciumions ist, eine Sonderrolle einnimmt, die sich durch eine erhöhte Leitfähigkeit auszeichnet. Da sich die Frage stellt, inwieweit die gemessenen Eigenschaften durch die Ionendynamik des Calciums beeinflusst werden, wird folgendes Experiment durchgeführt: Gläser des oben genannten Glassystems werden mit der bereits im Glas enthaltenen Alkaliionenspezies bombardiert. Nach einer langen Bombardierungszeit werden die Gläser mittels ToF-SIMS hinsichtlich der Konzentrationsprofile des Calciums untersucht. Dort zeigt sich, dass ein nicht unerheblicher Teil der Calciumionen durch die inkorporierten Alkaliionen verdrängt wird. Dem folgend trägt auch das Calciumion zur Leitfähigkeit bei,

was jedoch nicht bedeutet, dass dieses eine ähnliche Mobilität aufweist wie das Alkaliion. Die verdrängten Ladungsverhältnisse lassen den Schluss zu, dass die Alkaliionen weiterhin deutlich mobiler sind als die Calciumionen. Die Analyse der platinieren Rückseitenelektrode des Glases nach dem Bombardement gibt einerseits Hinweise darauf, dass das Alkaliion als mobilstes Ion durch das Glas transportiert wird. Entsprechend wird eine Alkaliionen-Interphase zwischen Glas und Elektrode gefunden, die sich elektrochemisch gebildet hat. Die Untersuchung dieser Interphase liefert Aufschluss über die elektrochemische Spannungsreihe bei den speziellen Bedingungen an der Elektroden-Glas-Grenzschicht. Andererseits wird an der Grenzschicht Elektrode-Glas eine Zersetzung des Glases aufgrund von elektrochemischen Prozessen beobachtet.

In einer weiteren Untersuchung wird ein Natrium und Kalium enthaltendes Borosilikatglas im Hinblick darauf untersucht, inwieweit die beiden Alkaliionen zur Gesamtleitfähigkeit beitragen. Das Glas wird mit Cäsiumionen über einen bestimmten Zeitraum bestrahlt und anschließend werden Konzentrationsprofile aller Alkaliionen *ex-situ* mittels ToF-SIMS generiert. Diese Elektrodifusionsprofile zeigen, dass die nativen Natrium- und Kaliumionen durch Cäsiumionen bis hin zu einer Tiefe von 200 nm unterhalb der Glasoberfläche ersetzt werden. Im weiteren Verlauf des Konzentrationsprofils (in Richtung des Ionentransports) wird Kalium einen Wert der Ionendichte erreichen, der oberhalb der ursprünglichen Ionendichte im Volumen liegt, wohingegen Natriumionen weiter durch die überschüssigen Kaliumionen ersetzt werden. Eine Simulation der Konzentrationsprofile auf Basis der gekoppelten NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichungen führt zur Lösung der konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten für Natrium und Kalium. An der Elektrode an der Rückseite des Glases zeigt die ToF-SIMS-Analyse, dass ausschließlich Natrium an der Glas-Elektroden-Grenzschicht angelagert ist, da das Potential an der Rückseitenelektrode nicht ausreicht, um die Elektrodeposition des Kalium zu ermöglichen: Eine natriumhaltige Interphase wird gebildet. Mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wird an elektronen-transparenten Lamellen, die mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) aus der Probe herausgelöst werden, sowohl der Eintrag von Cäsiumionen an der Frontseite des Glases als auch die Bildung der Interphase an der Elektroden-Glas-Grenzschicht nachgewiesen.

Zuletzt wird Praseodym-Manganoxid (PMO), welches als guter elektronischer Leiter bekannt ist, mittels niederenergetischem Kaliumionen-Bombardement untersucht. Im Gegensatz zu bisher durchgeführten BIIT-Experimenten wird hier die Oberfläche des PMO nicht aufgeladen. Stattdessen werden die adsorbierten Kaliumionen direkt an der Oberfläche des PMO neutralisiert. Die Analysen des bombardierten PMO mit TEM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) an FIB-präparierten Lamellen zeigen, dass sich Kalium an der Oberfläche abgeschieden hat und in das PMO hinein diffundiert. Es werden in PMO Korngrenzen in Form von kolumnaren Strukturen beobachtet, die die Folge von Kristalliten in unterschiedlicher Ausrichtung sind. Schließlich wird mittels ToF-SIMS die Kaliumdiffusion näher untersucht und es werden zwei Diffusionskoeffizienten für Kalium in PMO gefunden.





# Abstract

The scope of this work is the investigation of ion dynamics in solid state electrolytes, such as ion conducting alkali containing calcium polyphosphate glasses, mixed alkali borosilicate glasses or praseodymium-manganese oxides. The ion transport properties are studied by means of the technique of bombardment induced ion transport (BIIT), which was recently developed and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS).

Alkali containing calcium-polyphosphate glasses with the common composition  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) are synthesized and subsequently investigated by means of BIIT and ToF-SIMS concerning their structure-function-relation. For this purpose the ionic conductivity and activation energy for dc ion transport are measured as a function of composition. It is observed that the ionic conductivity increases with increasing molar alkali ion content, whereas the activation energy as well as the glass transition temperature decrease related to the cross-linking of  $\text{Ca}^{2+}$ -ions. However, the ionic conductivity does not follow a certain trend. In Ca40Y glasses the conductivity decreases in the sequence of  $\sigma_{\text{Na}} > \sigma_{\text{K}} > \sigma_{\text{Rb}} > \sigma_{\text{Cs}}$ . This trend changes by increasing the molar content of the alkali ion, which results in a sequence of ionic conductivities in the order  $\sigma_{\text{Cs}} > \sigma_{\text{Na}} > \sigma_{\text{Rb}} > \sigma_{\text{K}}$  in Ca20Y glasses. Additionally, a special situation characterized by similar sizes of the alkali ion and the calcium ion is observed, leading to an increased conductivity. To clarify how and to which extend the measured properties are influenced by the dynamics of the calcium ions, the following experiment is performed: Glasses of the above-mentioned glass system are bombarded for a longer period of time with the same alkali species present in the glass system prior to the bombardment. Afterwards, the glasses are analyzed by means of ToF-SIMS generating concentration profiles of calcium ions. It is observed that a part of the calcium ions is replaced by the incorporated alkali ions. Consequently, also calcium ions contribute to the overall conductivity. Nevertheless calcium ions are not as mobile as alkali ions, since alkali ions are more likely being depleted than calcium ions. The analysis of the platinized back side of the glass subsequent to the bombardment reveals that the alkali ions define the most mobile ion species through the glass resulting in their

electrodeposition and neutralization at the electrode-glass interface. Additionally, electrochemical degradation of the glass is observed.

In another investigation a mixed sodium and potassium containing borosilicate glass is investigated, concerning the question of how far the two alkali ions are contributing to the overall conductivity. Hence, the glass is bombarded with cesium ions for a long period of time and subsequently concentration profiles of each alkali ion are generated *ex-situ* via ToF-SIMS. These electrodiffusion profiles reveal that native sodium and potassium ions are replaced by cesium ions down to a depth of 200 nm below the bombarded surface. In the further course of the concentration profiles (in direction of ion transport) potassium is accumulated to a value above its former bulk concentration, while sodium is further depleted and replaced by potassium ions. A simulation based on coupled NERNST-PLANCK and POISSON equations, matching these concentration profiles yields the concentration dependence of the diffusion coefficients for sodium and potassium ions. At the back side electrode ToF-SIMS analysis shows that only sodium is accumulated at the glass-electrode-interface, since the potential at the back side electrode does not support potassium electrodeposition. Thus, a sodium containing interphase is formed. By means of transmission electron microscopy (TEM) the incorporation of cesium ions at the surface of the glass as well as the formation of the interphase at the electrode-glass interface is verified at electron transparent thin lamellas cutted out by a focused ion beam (FIB).

Finally, praseodymium-manganese oxide (PMO) known as good electronic conductor is investigated by means of low energy  $K^+$ -bombardment with respect to the PMO's ionic conductivity. In contrast to former BIIT experiments the sample surface is not charged due to the higher conductivity of PMO. Instead, the adsorbed potassium ions are neutralized at the sample surface. The analysis of the bombarded PMO by means of TEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) at FIB-prepared thin lamellas shows that potassium ions are deposited at the surface and diffuse into the PMO. Grain boundaries are observed in columnar-like structures due to the interface of two crystallites in different orientations. By ToF-SIMS analysis two different diffusion coefficients of potassium in PMO can be determined.

# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>  | <b>v</b>  |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>  | <b>xi</b> |
| <b>Abkürzungsverzeichnis, Naturkonstanten, Symbole und ihre SI-Einheiten</b>                        | <b>xv</b> |
| <b>1 Einleitung und Motivation</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2 Theoretische Grundlagen</b>  | <b>7</b>  |
| 2.1 Gläser . . . . .  | 7         |
| 2.1.1 Struktur und Eigenschaften . . . . .  | 8         |
| 2.1.2 Ternäre Alkali-Calcium-Polyphosphatgläser . . . . .   | 13        |
| 2.1.3 Borosilikatgläser . . . . .   | 15        |
| 2.2 Perowskite . . . . .  | 16        |
| 2.2.1 Praseodym-Manganoxid ( $\text{PrMnO}_3$ ) - Struktur . . . . .                                | 19        |
| 2.2.2 Praseodym-Manganoxid - Eigenschaften . . . . .  | 20        |
| 2.3 Ionentransport in Festkörpern . . . . .   | 22        |
| 2.3.1 Diffusionsmechanismen in Festkörpern . . . . .  | 25        |
| 2.3.2 Ionentransport in kristallinen Festkörpern . . . . .  | 27        |
| 2.3.3 Ionentransport in amorphen Festkörpern . . . . .  | 28        |
| 2.4 Interphasenbildung zwischen Elektrolyt und Elektrode . . . . .                                  | 31        |
| <b>3 Messmethoden</b>   | <b>33</b> |
| 3.1 Bombardement Induzierter Ionentransport (BIIT) . . . . .  | 33        |
| 3.1.1 Grundprinzipien . . . . .   | 35        |
| 3.1.2 Numerische Simulation auf Basis der gekoppelten Nernst-<br>Planck-Poisson-Gleichung . . . . . | 40        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.1.3    | Aufbau . . . . .  | 42        |
| 3.1.4    | Messmodi . . . . .  | 45        |
| 3.2      | Flugzeitaufgelöste Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)   | 47        |
| 3.2.1    | Grundprinzip . . . . .  | 48        |
| 3.2.2    | Aufbau . . . . .  | 51        |
| 3.2.3    | Messmodi . . . . .  | 54        |
| 3.2.4    | Störeffekte . . . . .   | 56        |
| 3.2.5    | Normierungsmethoden . . . . .   | 57        |
| 3.3      | Profilometrie . . . . .   | 59        |
| 3.4      | Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .  | 60        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>63</b> |
| 4.1      | Experimente an Gläsern . . . . .  | 63        |
| 4.1.1    | Ternäre Alkali-Calcium-Polyphosphatgläser . . . . .   | 64        |
| 4.1.1.1  | Materialeigenschaften - Dichte und Glasübergangstemperatur . . . . .  | 64        |
| 4.1.1.2  | Bestimmung der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie des Ionentransports in Calcium-Polyphosphat-Gläsern mittels BIIT . . . . . | 70        |
| 4.1.1.3  | Einfluss der Netzwerkänderer auf die elektrochemischen Eigenschaften des Glases . . . . .   | 74        |
| 4.1.1.4  | Qualitative Betrachtung der $\text{Ca}^{2+}$ -Bewegung via BIIT und ToF-SIMS . . . . .  | 81        |
| 4.1.2    | Borosilikatglas (D263T) . . . . .   | 92        |
| 4.1.2.1  | Interpretation des zeitlichen Verlaufs des Rückseitenstroms . . . . .   | 92        |
| 4.1.2.2  | Natrium- und Kaliumionentransport im D263T-Glas   | 95        |
| 4.1.2.3  | Tiefenprofilierung an der Glasrückseite - Neutralisation mobiler Ionen an der Platin-Elektrode . . .                                | 105       |
| 4.1.3    | Elektrochemische Betrachtung der Prozesse an der Glas-Elektroden-Grenzschicht . . . . .   | 112       |
| 4.2      | Praseodym-Manganoxid . . . . .  | 118       |
| 4.2.1    | Ergebnis der BIIT-Messung . . . . .   | 118       |
| 4.2.2    | Chemische Diffusion von Kaliumionen in PMO . . . . .  | 120       |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>5</b> | <b>Fazit und Ausblick</b>  | <b>129</b> |
| <b>6</b> | <b>Experimenteller Teil</b>  | <b>137</b> |
| 6.1      | Chemikalien . . . . .  | 137        |
| 6.2      | Geräte und Software . . . . .  | 138        |
| 6.3      | Allgemeine Arbeitsvorschriften . . . . .                                       | 139        |
| 6.3.1    | Synthese und Verarbeitung der Glasproben . . . . .                             | 140        |
| 6.3.2    | Synthese der Emitttermaterialien . . . . .                                     | 143        |
| 6.4      | Weiterentwicklungen . . . . .  | 144        |
| 6.5      | Durchgeführte Messungen und Messparameter . . . . .                            | 146        |
| <b>A</b> | <b>Herstellprozesse der Gläser</b>   | <b>155</b> |
| <b>B</b> | <b>Thermogramme zur Auswertung der Glasübergangstemperatur</b>                 | <b>157</b> |
| <b>C</b> | <b>BIIT-Messdaten und Verarbeitung</b>   | <b>159</b> |
| <b>D</b> | <b>ToF-SIMS-Messdaten und Verarbeitung</b>                                     | <b>171</b> |
| <b>E</b> | <b>D263T - Eigenschaften (Herstellerangaben) und Strom-Zeit-Charakteristik</b> | <b>179</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>183</b> |



# Abbildungsverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Aufbau und Funktion einer Batterie am Beispiel einer Lithium-Ionen-Zelle mit Graphit als negative Elektrode und Lithiumcobaltdioxid als positive Elektrode. . . . .  | 2  |
| 1.2 | Entwicklung der Anzahl an Publikationen und Zitate für Gläser und Perowskite in der Energietechnik im Zeitraum von 20 Jahren. .  | 4  |
| 2.1 | Modellhafte 2D-Darstellung der Struktur eines Natriumsilikatglases. $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind mit verbrückenden Sauerstoffionen (grünes Quadrat) verbunden. Zusätzlich eingeführte Netzwerk-wandler (hier durch $\text{Na}_2\text{O}$ ) sprengen diese Brücken (Bildung nicht-verbücker Sauerstoffionen, blaues Quadrat) und finden in den gebildeten Hohlräumen Platz. . . . . | 9  |
| 2.2 | Volumen als Funktion der Temperatur während des Erstarrens aus einer Schmelze für kristalline und amorphe, glasartige Festkörper (rot: schnellere Abkühlrate). . . . .   | 11 |
| 2.3 | Einteilung der $[\text{PO}_4^-]$ -Tetraeder nach der $Q^i$ -Terminologie, welche ursprünglich für $[\text{SiO}_4^-]$ -Tetraeder entwickelt wurde. . . . .  | 14 |
| 2.4 | Allgemeine Struktur eines Perowskites am Beispiel des Minerals $\text{CaTiO}_3$ . Sauerstoff (rot) ist um Titan (grün) oktaedrisch angeordnet und um Calcium (blau) kuboktaedrisch. . . . .  | 16 |
| 2.5 | Struktur von $\text{PrMnO}_3$ im orthorhombischen Kristallsystem in zwei Projektionen. Linke Abbildung: Projektion entlang der b-Achse; rechte Abbildung: Projektion entlang der c-Achse (blau: Pr, grün: Mn, rot: O). . . . .   | 20 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.6 | Schematische Darstellung einer Potentiallandschaft in einem amorphen System. Ionen bewegen sich von Potentialmulde zu Potentialmulde fort und müssen dadurch eine entsprechende Potentialbarriere thermisch aktiviert überwinden (s. blaue Pfeile). . . . .  | 28 |
| 3.1 | Prinzip des BIIT: (a) Ionen werden in Richtung der Probe beschleunigt und sanft adsorbiert, bis (b) die Oberfläche voll aufgeladen ist und weitere Ionen abgelenkt werden. Ein Ionentransport findet entlang eines Konzentrations- und Potentialgradienten statt. An der Elektrode werden Ionen neutralisiert. (c) Durch Erhöhen der kinetischen Energie erreichen Ionen wieder die Oberfläche, werden aber durch bereits adsorbierte Ionen aufgrund der Coulombwechselwirkungen abgebremst, sodass sie ebenso sanft an der Oberfläche adsorbiert werden. $M^+$ -Ionen werden als + dargestellt. | 37 |
| 3.2 | Verlauf des Rückseitenstroms als Funktion der Beschleunigungsspannung während eines BIIT-Experimentes. . . . .   | 39 |
| 3.3 | Verwendetes System aus elektrostatischen Linsen zur Beschleunigung, Führung und Fokussierung der Ionen. . . . .  | 43 |
| 3.4 | 3-Dimensionales Modell des Probenhalters aus zwei verschiedenen Perspektiven. . . . .  | 44 |
| 3.5 | Schematische Darstellung der Erzeugung von Sekundärionen. Neben anionischen und kationischen Spezies werden auch Neutralteilchen emittiert. . . . .  | 49 |
| 3.6 | Schematische Darstellung der Funktion eines ToF inklusive Reflekttron. . . . .   | 50 |
| 3.7 | Schematischer Aufbau des ToF-SIMS inklusive Reflekttron. . . . .   | 52 |
| 3.8 | Typisches Thermogramm mit endothermen und exothermen Charakteristika. . . . .  | 61 |
| 4.1 | Massendichte und Ionendichte der Gläser im Glassystem $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ( $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ; $x = 20, 30, 40$ ). Die Daten Ca20K und Ca20/30Rb wurden der Literatur entnommen.   | 66 |
| 4.2 | Glasübergangstemperatur als Funktion des Calcium-Anteils. Die Messdaten zu Ca20K, Ca20/30Rb wurden der Literatur entnommen.  | 67 |



|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.3  | Molares Volumen der Gläser als Funktion des Ionenradius. . . . .  | 69 |
| 4.4  | Gegenüberstellung der spezifischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie jeweils als Funktion der Ionendichte mobiler Alkaliionen. . . . .  | 73 |
| 4.5  | Arrhenius-Auftragung der gemessenen Alkali-Calcium-Polyphosphatgläser (rote Quadrate: Na; blaue Kreuze: K; grüne Kreise: Rb; pinke Raute: Cs). Die Daten der Gläser Ca20K und Ca20/30Rb sind der Literatur entnommen. . . . . | 75 |
| 4.6  | Spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{M}^+$ . . . . .  | 79 |
| 4.7  | Konzentrationsprofil des mit Kalium bombardierten Ca20Na-Glases (Messung: Position C). Die graue Linie im normierten Profil ist stellvertretend für den Wendepunkt des $\text{P}^+$ -Signals. . . . .                         | 84 |
| 4.8  | Langzeit- $\text{K}^+$ -Bombardement eines Ca20K-Glases mit platinierter Rückseitenelektrode - Tiefenprofilierung und Fotografie nach dem Bombardement. . . . .   | 89 |
| 4.9  | Langzeit- $\text{K}^+$ -Bombardement eines Ca40K-Glases. . . . .  | 90 |
| 4.10 | ToF-SIMS-Tiefenprofilierung des Ca40K-Glases nach einem $\text{K}^+$ -Bombardement von der Frontseite und von der platinierter Rückseite. . . . .   | 91 |
| 4.11 | Strom-Zeit-Kurve des Langzeit-Bombardements Cs@D263 T-Pt bei einer Temperatur von 150 °C. . . . .   | 93 |
| 4.12 | Strom-Zeit-Kurve des Langzeit-Bombardements Cs@D263 T-Pt bei einer Temperatur von 140 °C (rot). Bei gleichen Bedingungen wurde das Experiment nach etwa sieben Monaten fortgeführt (blau). . . . .                            | 94 |
| 4.13 | Erhaltenes Konzentrationsprofil des D263 T-Glases nach Bombardement mit Cäsium. . . . .   | 96 |
| 4.14 | Normiertes Konzentrationsprofil der Messung Cs@D263 T, wobei lediglich mobile Alkaliionen (Na: blau; K: rot; Cs: grün) dargestellt sind. . . . .  | 96 |
| 4.15 | Dreidimensionale Darstellung der Natrium-, Kalium- und Cäsium-Konzentrationsprofile (vgl. Abbildung 4.14), aufgenommen mittels ToF-SIMS. . . . .  | 97 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.16 | Inkorporation des Cäsiumions in die Glasmatrix, dargestellt mittels Hellfeld-TEM. . . . .  | 98  |
| 4.17 | Normiertes Konzentrationsprofil der Messung Cs@D263T im Vergleich mit den Ergebnissen der numerischen Simulation. Die experimentellen Daten sind als pastellfarbene Symbole dargestellt und die Ergebnisse der Simulation als deckende Linie (Na: blau; K: rot; Cs: grün). . . . . | 103 |
| 4.18 | Dichteabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für Natrium, Kalium und Cäsium im D263 T-Glas. Die Punkte symbolisieren die Situation in einer Tiefe von 250 nm. . . . .  | 104 |
| 4.19 | Erhaltenes Konzentrationsprofil der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht des D263 T-Glases nach Bombardement mit Cäsium. . . . .   | 105 |
| 4.20 | Normiertes Konzentrationsprofil der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht des D263 T-Glases nach Bombardement mit Cäsium. . . . .   | 106 |
| 4.21 | Dreidimensionale Darstellung der ToF-SIMS-Ergebnisse aus Abbildung 4.20. . . . .   | 108 |
| 4.22 | Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der platiniierten Rückseite des D263 T-Glases. . . . .   | 108 |
| 4.23 | TEM: Position und Seitenansicht einer herausgeschnittenen Lamelle. . . . .   | 109 |
| 4.24 | EDX-Spektrum der Seitenansicht der herausgeschnittenen Lamelle. . . . .  | 110 |
| 4.25 | ToF-SIMS Spektrum im Bereich der Natrium-Interphase (157 nm - 236 nm) für positive Ionen. Übersichtshalber wurden nur Natrium-Fragmente im Massenspektrum markiert. . . . .  | 111 |
| 4.26 | Schematische Darstellung des Potentialabfalls über die Glasdicke und des sich einstellenden Potentials an der Rückseitenelektrode. . . . .   | 115 |
| 4.27 | Schematische Darstellung von Stromdichte-Potentialkurven zweier Metalle. . . . .   | 116 |
| 4.28 | Strom-Zeit-Verlauf der BIIT-Messung von PMO mit einem 10 eV-Kaliumionenstrahl über eine Dauer von 28.3 Stunden. . . . .  | 119 |
| 4.29 | Normiertes Konzentrationsprofil auf molare Anteile der Ionen, erhalten aus ToF-SIMS-Rohdaten nach dem BIIT-Experiment K@PMO. . . . .   | 120 |
| 4.30 | Konzentrationsprofile der Schwesterprobe PrMnO <sub>3</sub> ITK171 - die Sputterspezies O <sub>2</sub> <sup>+</sup> und Cs <sup>+</sup> im direkten Vergleich. . . . .   | 121 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.31 | Vergleich der detektierten Massenpeaks von Praseodym bei der Verwendung unterschiedlicher Sputterkanonen. . . . .  | 122 |
| 4.32 | Konzentrationsprofil von $^{41}\text{K}^+$ in $\text{PrMnO}_3$ bei 35 °C und einer Zeit von 101896 s (schwarze Symbole). Die rote Linie stellt die Summe beider Gaußkurven (grün gepunktete Linien) dar (A, B: prä-exponentielle Faktoren; $c_1: \frac{1}{4D_{1t}}$ ; $c_2: \frac{1}{4D_{2t}}$ ; x: Sputtertiefe). . . . .   | 125 |
| 4.33 | Übersichtliche TEM-Aufnahme der herausgeschnittene Lamelle aus dem $\text{K}^+$ -bombardierte PMO. Der in (a) dargestellte Pfeil stellt die Position der EDX-Messung dar. . . . .  | 126 |
| 4.34 | TEM-Studie an PMO nach einem $\text{K}^+$ -BIIT-Experiment. (a) Hellfeld TEM-Aufnahme im Bereich einer Kalium-Anreicherung. Im rot markierten Bereich wurde ein (b) hochauflösendes Bild aufgenommen, welches in der Lamelle überwiegend epitaktisches PMO zeigt sowie ein Defekt in Form einer Kleinwinkelkippkorngrenze. (c) Ein FFT-Bild von (a) zeigt PMO überwiegend 001-Orientierung und eine Verkipfung zweier benachbarter Körner. . . . . | 127 |
| 4.35 | TEM-Aufnahme einer Lamelle des $\text{K}^+$ -bombardierte PMO aus einer früheren Arbeit. (a) Hochauflösende Aufnahme einer Kleinwinkelkippkorngrenze und (b) FFT-Dehnungsanalyse des in (a) dargestellten roten Bereichs. . . . .  | 128 |
| B.1  | Auswertung der Glasübergangstemperatur mittels Thermogramm. . . . .  | 157 |
| C.1  | Auswertung des Bombardements $\text{K@Ca}_{20}\text{Na}$ . . . . .   | 159 |
| C.2  | Auswertung des Bombardements $\text{K@Ca}_{30}\text{Na}$ . . . . .   | 160 |
| C.3  | Auswertung des Bombardements $\text{K@Ca}_{40}\text{Na}$ . . . . .   | 161 |
| C.4  | Auswertung des Bombardements $\text{K@Ca}_{20}\text{K}$ . . . . .  | 161 |
| C.5  | Auswertung des Bombardements $\text{K@Ca}_{30}\text{K}$ . . . . .  | 162 |
| C.6  | Auswertung des Bombardements $\text{K@Ca}_{40}\text{K}$ . . . . .  | 163 |
| C.7  | Auswertung des Bombardements $\text{Rb@Ca}_{20}\text{Rb}$ . . . . .  | 163 |
| C.8  | Auswertung des Bombardements $\text{Rb@Ca}_{30}\text{Rb}$ . . . . .  | 164 |
| C.9  | Auswertung des Bombardements $\text{Rb@Ca}_{40}\text{Rb}$ . . . . .  | 164 |
| C.10 | Auswertung des Bombardements $\text{Cs@Ca}_{20}\text{Cs}$ . . . . .  | 165 |
| C.11 | Auswertung des Bombardements $\text{Cs@Ca}_{30}\text{Cs}$ . . . . .  | 165 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| C.12 | Auswertung des Bombardements Cs@Ca40Cs. . . . .  | 166 |
| C.13 | Auswertung des Bombardements K@Ca20K. . . . .  | 166 |
| C.14 | Auswertung der Bombardements K@Ca30K und K@Ca40K. . . . .  | 167 |
| C.15 | Auswertung des Bombardements Rb@Ca20Rb. . . . .  | 167 |
| C.16 | Auswertung der Bombardements Rb@Ca30Rb und Rb@Ca40Rb. . . . .  | 168 |
| C.17 | Auswertung des Bombardements Cs@Ca20Cs. . . . .  | 168 |
| C.18 | Auswertung der Bombardements Cs@Ca30Cs und Cs@Ca40Cs. . . . .  | 169 |
|      |  |     |
| D.1  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement K@Ca20Na. . . . .   | 172 |
| D.2  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement K@Ca30Na. . . . .   | 173 |
| D.3  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement<br>K@Ca40Na (Positionen A, D, E). . . . .   | 174 |
| D.4  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement<br>K@Ca40Na (Positionen F). . . . .   | 175 |
| D.5  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für die Bombardements<br>K@Ca20Na und K@Ca30K. . . . .   | 175 |
| D.6  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardements<br>Rb@Ca20Rb, Rb@Ca30Rb, Rb@Ca40Rb. . . . .  | 176 |
| D.7  | Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardements<br>Cs@Ca20Cs, Cs@Ca30Cs, Cs@Ca40Cs. . . . .  | 177 |
|      |  |     |
| E.1  | Normierter Rückseitenstrom (schwarze Quadrate) und exponenti-<br>elle Anpassung (rote Linie) des Cäsium-Bombardements auf das<br>D263T-Glas bei 140 °C (Güte der Anpassung: $R^2 = 0.999$ ). . . . . | 181 |

# Tabellenverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Kristallstruktur-Parameter für $\text{PrMnO}_3$ . . . . .  | 19 |
| 4.1 | Gemessene Massendichte und errechnete Alkaliionendichte der Gläser im System $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ; $x = 20, 30, 40$ ). . | 65 |
| 4.2 | Glasübergangstemperaturen im System $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ; $x = 20, 30, 40$ ). . . . .                                    | 67 |
| 4.3 | Ionenradien der Alkalimetalle (Na-Cs) und Calcium mit der Koordinationszahl 6. . . . .   | 69 |
| 4.4 | Ionische Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten bei 100 °C und Aktivierungsenergie des Ionentransportes der gemessenen Polyphosphatgläser. . . . .  | 71 |
| 4.5 | Feldstärke nach Dietzel für die Alkalimetalle Na-Cs und Calcium. .   | 76 |
| 4.6 | Trend der Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie bei steigendem Verhältnis der Ionenradien $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{M}^+$ . . . . .  | 78 |
| 4.7 | Messparameter der nativen Langzeit-Bombardements. Die Messungen der CaXNa-Gläser wurden mittels Kalium-Bombardement durchgeführt. . . . .  | 82 |
| 4.8 | Eingetragene und verdrängte Ladungsmengen entsprechend der Anzahl der Alkali- und Erdalkaliionen im Experiment K@Ca20Na. .   | 85 |
| 4.9 | Eingetragene und verdrängte Ladungsmengen entsprechend der Anzahl der Alkali- und Erdalkaliionen in den Experimenten K@Ca30Na und K@Ca40Na. . . . .  | 86 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.10 | Langzeit-Experimente an CaXK-, CaXRb- und CaXC <sub>s</sub> -Gläsern, welche mit der gleichen Alkaliionenspezies bombardiert wurden, die bereits vor dem Start des Experimentes im Glas enthalten war. Die über die Strom-Zeit-Kurven ermittelte Ladung bezieht sich dabei auf die gesamte bombardierte Fläche (0.5 cm <sup>2</sup> ) und die mittels Konzentrationsprofil ermittelte Ladung auf einen Analysebereich von $1 \cdot 10^{-4}$ cm <sup>2</sup> . . . . . | 87  |
| 4.11 | Berechnete Integrale der normierten Ionensignale und daraus ermittelte Ladungsmengen entsprechend der Anzahl der Alkaliionen und der bombardierten Fläche. . . . .  | 99  |
| 4.12 | Gefundene Parameter für die NPP-Simulation, welche zum besten Ergebnis führten (vgl. Abbildung 4.17). . . . .   | 102 |
| 4.13 | Standardpotential $E$ für die Reduktion der Kationen. . . . .   | 114 |
| 4.14 | Fit-Parameter der Gaußfunktion aus Abbildung 4.32 und die erhaltenen Diffusionskoeffizienten für Kalium in PrMnO <sub>3</sub> bei 35 °C. . . .  | 124 |
| 6.1  | Verwendete Chemikalien und Substanzen. . . . .  | 137 |
| 6.2  | Verwendete Geräte und Software. . . . .   | 138 |
| 6.3  | Einwaage der Edukte für die hergestellten Gläser. . . . .   | 141 |
| 6.4  | Durchgeführte Messungen. . . . .  | 146 |
| 6.5  | Messparameter für Leitfähigkeits-Messungen. . . . .   | 148 |
| 6.6  | Messparameter für Langzeit-Bombardements. . . . .   | 148 |
| 6.7  | Durchgeführte ToF-SIMS-Messungen. . . . .   | 152 |
| A.1  | Temperaturen bei der Herstellung der Gläser. . . . .  | 155 |
| D.1  | Ionendichten und Parameter zur Normierung der Konzentrationsprofile der Gläser $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ (M = Na, K, Rb, Cs; x = 20, 30, 40). .   | 171 |
| E.1  | Auszug über die wichtigsten Eigenschaften des D263T-Glases. . . .   | 179 |
| E.2  | Zusammensetzung des D263T-Glases. . . . .   | 180 |

|   |     |
|---|-----|
| E.3 Exponentielle Anpassung an die Daten des Cäsium-Bombardements des D263 T-Glases nach siebenmonatiger Pause (Abbildung 4.12, blaue Kurve) und Widerstand bei 140 °C ermittelt nach Herstellerangabe. . . . . | 181 |
|---|-----|





# Abkürzungsverzeichnis, Naturkonstanten, Symbole und ihre SI-Einheiten

## Abkürzungsverzeichnis

|                 |   |
|-----------------|---|
| <b>p. a.</b>    | pro analysi   |
| <b>DSC</b>      | <i>differential scanning calorimetry</i><br>(Dynamische Differenz Kalorimetrie)   |
| <b>TGA</b>      | Thermogravimetrische Analyse  |
| <b>BIIT</b>     | Bombardement Induzierter Ionentransport   |
| <b>AES</b>      | Augerelektronenspektroskopie  |
| <b>XPS</b>      | Röntgensphotoelektronenspektroskopie  |
| <b>ToF-SIMS</b> | <i>time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i><br>(Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie)   |
| <b>CaXY</b>     | Bezeichnung der Glasproben mit der Zusammensetzung<br>$x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$ (M = Na, K, Rb, Cs;<br>x = 20, 30, 40), wobei X dem Calcium-Gehalt, Y dem Alkaliion<br>entspricht |
| <b>Pt100</b>    | Platin-Messwiderstand als Temperatur-Sensor, welcher bei 0 °C<br>einen Widerstand von 100 Ω hat   |
| <b>DSM</b>      | <i>dynamic structure model</i>  |

|                |   |
|----------------|---|
| <b>NBO</b>     | <i>non-bridging oxygen</i><br>(dt. nicht-verbrückender Sauerstoff im Glasnetzwerk)                                      |
| <b>BO</b>      | <i>bridging oxygen</i><br>(dt. verbrückender Sauerstoff im Glasnetzwerk)  |
| <b>DMTA</b>    | Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse  |
| <b>HTP</b>     | Hochtemperatur-Peak   |
| <b>NTP</b>     | Niedrigtemperatur-Peak  |
| <b>ca.</b>     | circa   |
| <b>SD</b>      | <i>standard deviation</i><br>(dt. Standardabweichung)   |
| <b>REM</b>     | Rasterelektronenmikroskop   |
| <b>TEM</b>     | Transmissionselektronenmikroskop  |
| <b>ETEM</b>    | Environmental Transmissionselektronenmikroskop  |
| <b>FIB-TEM</b> | <i>focused ion beam transmission electron microscopy</i><br>(Fokussierter Ionenstrahl Transmissionselektronenmikroskop) |
| <b>FFT</b>     | <i>Fast Fourier Transform</i><br>(Fouriertransformation)  |
| <b>etc.</b>    | et cetera   |
| <b>vgl.</b>    | vergleiche  |
| <b>s.</b>      | siehe   |
| <b>inkl.</b>   | inklusive   |
| <b>bzw.</b>    | beziehungsweise   |
| <b>MAE</b>     | Mischalkaliefekt<br>( <i>engl. mixed alkali effect</i> )  |
| <b>MVA</b>     | multivariate Analyseverfahren   |
| <b>PCA</b>     | <i>principal component analysis</i><br>(dt. Hauptkomponentenanalyse)  |

---

|             |  |
|-------------|--|
| <b>LMIG</b> | <i>liquid metal ion gun</i><br>(dt. Flüssigmetall-Ionenkanone)                                 |
| <b>DSC</b>  | <i>dual source column for sputtering</i><br>(Sputterkanone)                                    |
| <b>HCBU</b> | <i>high current bunched mode</i>   |
| <b>BA</b>   | <i>burst alignment mode</i>  |
| <b>COL</b>  | <i>collimated mode</i>   |
| <b>CBA</b>  | <i>collimated burst alignment mode</i>   |
| <b>PPX</b>  | Poly-para-Xylol  |
| <b>NPP</b>  | NERNST-PLANCK-POISSON-Gleichungen  |
| <b>EDX</b>  | Energiedispersive Röntgenspektroskopie<br>(engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ) |
| <b>MCP</b>  | <i>micro channel plate</i><br>(dt. Mikrokanalplatte)   |
| <b>SEI</b>  | <i>solid electrolyte interphase</i><br>(dt. Festelektrolyt Interphase)                         |
| <b>GB</b>   | <i>grain boundary</i><br>(dt. Korngrenze)  |
| <b>GBD</b>  | <i>grain boundary diffusion</i><br>(dt. Korngrenzendiffusion)                                  |
| <b>LIB</b>  | Lithiumionen-Sekundärbatterie  |
| <b>LED</b>  | Licht-emittierende Diode<br>(engl. <i>light emitting diode</i> )                               |
| <b>SOFC</b> | <i>solid oxide fuel cell</i><br>(dt. Feststoffoxid-Brennstoffzelle)                            |
| <b>CMR</b>  | <i>colossal magnetoresistance</i><br>(dt. Kolossaler magnetoresistiver Effekt)                 |

## Naturkonstanten, Symbole und ihre SI-Einheiten

|                        |   |
|------------------------|---|
| $N_A$                  | Avogadrokonstante $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$                              |
| $k_B$                  | Boltzmann-Konstante $k_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$                            |
| $e$                    | Elementarladung $e = 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                                       |
| $\epsilon_0$           | Permittivität des Vakuums $\epsilon_0 = 8.854187817 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ |
| $\Gamma_0$             | Debye-Frequenz $\Gamma_0 = 10^{13} \text{ Hz}$  |
| $E_0$                  | Solarkonstante $1367 \text{ W/m}^2$   |
| $E$                    | Energie [J]   |
| $\eta$                 | Viskosität [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ]   |
| $V_m$                  | Molares Volumen [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]  |
| $T_N$                  | Phasenübergangstemperatur [K]   |
| $T_g$                  | Glasübergangstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]  |
| $\sigma_{\text{spez}}$ | spezifische Leitfähigkeit [ $\text{S m}^{-1}$ ]   |
| $m$                    | Masse [kg]  |
| $d$                    | Dicke [m]   |
| $A$                    | Fläche [ $\text{m}^2$ ]   |
| $T$                    | Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]   |
| $t$                    | Zeit [h]  |
| $F$                    | Feldstärke [ $\text{\AA}^{-2}$ ]  |
| $v$                    | Geschwindigkeit [m/s]   |
| $J$                    | Materiefluss [ $\frac{\text{Teilchen} \cdot \text{m}^2}{\text{s}}$ ]                            |
| $x$                    | Strecke [m]   |
| $\delta$               | Breite einer Korngrenze [nm]  |
| $\Gamma$               | Sprungrate [ $\text{s}^{-1}$ ]  |
| $G$                    | Schermodul [ $\text{N/m}^2$ ]   |

---

|                |  |
|----------------|--|
| $E_{Akt}$      | Aktivierungsenergie [eV]   |
| $D$            | Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]               |
| $q$            | Ladung [C]   |
| $R_q$          | Rauheit [nm]   |
| $L$            | Driftstrecke [m]   |
| $a, b, c$      | Gitterparameter [Å]  |
| $\rho$         | Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ]                                      |
| $E$            | Standardpotential [V]  |
| $\rho(M^+)$    | Ionendichte, oft auch als $n$ bezeichnet [Ionen/ $\text{m}^3$ ]    |
| $r$            | Radius [m]   |
| $M$            | Molares Gewicht [ $\text{g mol}^{-1}$ ]                            |
| $n$            | Stoffmenge [mol]   |
| $c$            | Konzentration [ $\text{mol m}^{-3}$ ]                              |
| $j$            | Stromdichte [ $\text{mA/cm}^2$ ]                                   |
| $F$            | Feldstärke [ $\text{m}^{-2}$ ]                                     |
| $I_{back}$     | Gemessener Rückseitenstrom [nA]                                    |
| $I_{input}$    | Eingangsstrom [nA]   |
| $I_{online}$   | Gemessener „online“-Blindstrom an einem 95%-Transmissionsnetz [nA] |
| $I_{Referenz}$ | Referenzstrom, ermittelt über $I_{online}$ [nA]                    |
| $\phi_{OF}$    | Oberflächenpotential [V]   |
| $\phi_q$       | Quellpotential [V]   |
| $\tau$         | Zeitkonstante [ $\text{s}^{-1}$ ]                                  |
| $C$            | Kapazität [F]  |
| $U_R$          | Beschleunigungsspannung [V]  |
| $E_{Kin}$      | Kinetische Energie [eV]  |

|                    |                            |
|--------------------|----------------------------|
| $R$                | Widerstand [ $\Omega$ ]    |
| $\Phi$             | Austrittsarbeit [eV]       |
| $w(M^+)$           | Gewichtsprozent [wt.%]     |
| $mol(M^+)$         | Molprozent [mol.%]         |
| $\tan\delta$       | Mechanischer Verlustfaktor |
| $\sigma_0$         | Präexponentieller Faktor   |
| $A_R$              | Richardson-Konstante       |
| $y_0$              | freier Parameter           |
| $a$                | freier Parameter           |
| $t$                | Toleranzfaktor             |
| $\vec{\nabla}n$    | Konzentrationsgradient     |
| $\vec{\nabla}\phi$ | Potentialgradient          |

# 1 Einleitung und Motivation

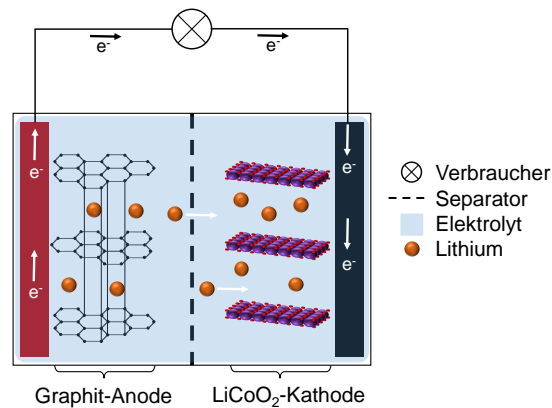
Die Sonne gilt unbestritten als Energiequelle allen Lebens auf der Erde und liefert im Jahresmittel eine Energiemenge von  $1366.1 \text{ W/m}^2$  [1,2]. Selbst fossile Brennstoffe, mit welchen 80% der weltweit benötigten Energie produziert werden [3], würden ohne Sonnenenergie nicht existieren<sup>1</sup>. Durch den Verbrennungsprozess der Brennstoffe wird jedoch  $\text{CO}_2$  gebildet, das als Treibhausgas maßgeblich die globale Erderwärmung beschleunigt [4]. Durch starke Reduzierung der weltweiten  $\text{CO}_2$ -Emission bis zum Jahr 2020 soll die Erderwärmung auf maximal  $1.5 \text{ }^\circ\text{C}$  beschränkt werden [5]. Mithin werden derzeit erneuerbare Energieträger wie Wind- oder Solarenergie durch die Politik gefördert [6], da sie annähernd  $\text{CO}_2$ -neutral Energie produzieren. Die bereitgestellte Energiemenge ist bei den genannten Energieträgern einerseits in nicht unerheblichem Maße von der aktuellen Wetterlage abhängig, andererseits sind Strombedarf (z.B. in der Nacht) und Stromerzeugung (z.B. durch Solarenergie am Tag) zeitversetzt, wodurch es zu temporären Stromdefiziten oder Stromüberproduktionen kommt. Um überschüssige Energie nutzen und Stromdefizite ausgleichen zu können, sind effektive Energiespeichermedien unter anderem auf Basis von Batterien hilfreich. In Deutschland existieren bereits Batterie-Speicherkraftwerke mit Kapazitäten von 2 MWh und 5 MWh, welche zum Teil an Wind- oder Solarstromanlagen angeschlossen sind und bei Bedarf den überschüssig produzierten Strom ins Stromnetz einspeisen [7–10]. Um die Kapazität und Effizienz der Energiespeichermedien zu steigern, wird intensiv an diesen geforscht.

In Batterien wird elektrische Energie über elektrolytische Prozesse in chemische Energie umgewandelt, gespeichert und über faradaysche Entladevorgänge dem Verbraucher in Form von elektrischem Strom zur Verfügung gestellt. Bei Lithium-

---

<sup>1</sup>Fossile Brennstoffe entstanden durch geologische Prozesse vor Millionen Jahren aus Biomasse - ein Produkt der Photosynthese, welche Sonnenenergie,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  umsetzt.

Ionen-Zellen (vgl. Abbildung 1.1) wird dafür der mobile Ladungsträger Lithium beim Entladen aus der Graphit-Anode ausgelagert, durch den Elektrolyten transportiert und in die Lithium-Metalloxid-Kathode (hier:  $\text{LiCoO}_2$ ) eingelagert.



**Abbildung 1.1:** Aufbau und Funktion einer Batterie am Beispiel einer Lithium-Ionen-Zelle mit Graphit als negative Elektrode und Lithiumcobaltdioxid als positive Elektrode (vgl. Schema der Lithiumionenbatterie [11]).

Als Elektrolyt werden meist Lithiumsalze verwendet, die in nicht wässrigen Verbindungen (z.B.: Ethylencarbonat) gelöst sind. Dadurch sind sie ionisch leitend und elektronisch isolierend, jedoch durch die Kombination mit organischen Lösungsmitteln leicht entflammbar [12]. Darüber hinaus sind die meisten Flüssigelektrolyte thermodynamisch instabil im Bereich des Lithium-Potentials und haben eine schlechte chemische und thermische Stabilität [12]. Eine Alternative zu flüssigen Elektrolyten bieten Festkörperelektrolyte aufgrund der hohen Hitzebeständigkeit, einer hohen elektrochemischen Stabilität und der besseren Handbarkeit, da sie in Form gebracht werden können, nicht auslaufen und resistent gegenüber Vibrationen sind [13]. Seitdem in den 1980er Jahren die ersten Festkörperbatterien (engl. *all-solid-state battery*) entwickelt wurden [14, 15], ist folglich das Interesse an Festkörperelektrolyten, wie beispielsweise ionenleitenden Gläsern, gewachsen. Ab ionischen Leitfähigkeiten von  $10^{-3} \text{ S/cm}$ , welche bei Raumtemperatur bei lithiumhaltigen Gläsern in den Systemen  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  oder auch  $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$  gemessen werden konnten [16, 17], ist eine Anwendung von Festkörpern als Elektrolyt in Batterien oder auch in Brennstoffzellen möglich [18]. Die dabei ablaufenden Ionentransportprozesse sind jedoch noch nicht vollständig



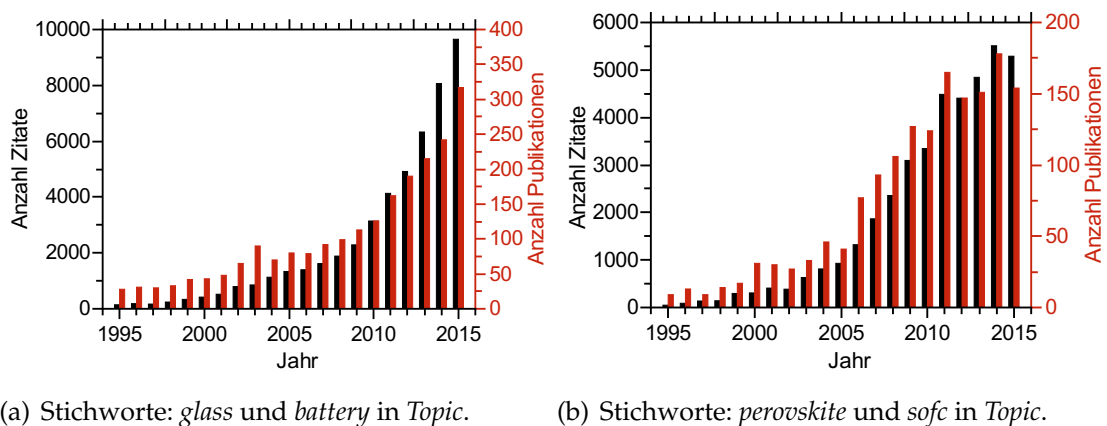
---

aufgeklärt [19]. Im Allgemeinen wird in den unterschiedlichsten theoretischen Beschreibungen ein thermisch aktivierter Prozess (engl. *thermal activated hopping*) angenommen [20–24]. Die Komplexität der ungeordneten Struktur eines Glases führt jedoch dazu, dass kein allgemein gültiges Modell existiert.

Eine weitere Alternative zur Bereitstellung „sauberer“ Energie bieten Festoxidbrennstoffzellen (engl. *solid oxide fuel cell* (SOFC)). Mit SOFCs - bestehend aus einem Elektrolyten, der Anode und der Kathode - kann Energie umgewandelt werden, indem innerhalb dieser ein Brennstoff (z.B. Wasserstoff) elektrochemisch mit einem Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff aus der Luft) reagiert, wodurch Strom produziert werden kann. Dabei wird Sauerstoff zunächst an der Kathode reduziert. Das Sauerstoffanion bewegt sich durch die Kathode und den Elektrolyten in Richtung der Anode, wo es schließlich mit Wasserstoff an der Drei-Phasengrenze Gas-Elektrode-Elektrolyt zu Wasser und zwei Elektronen reagiert. Festoxidbrennstoffzellen erzielen Wirkungsgrade im Bereich von 70% und liegen damit oberhalb der thermodynamischen Grenzen des Carnot-Prozesses [25]. Typische Betriebstemperaturen einer SOFC liegen zwischen 800 °C und 1000 °C [26]. Diese hohen Temperaturen haben jedoch den Nachteil, dass sich die Komponenten thermisch bedingt unterschiedlich stark ausdehnen und zudem die Komponenten zersetzt werden [27]. Gegenstand der aktuellen Forschung ist daher die Entwicklung von SOFCs in einem Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C. Da die Effizienz einer SOFC stark von der Art der Kathode abhängt, gilt es, neue Materialien zu entwickeln, die eine hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit ( $\sigma_{e^-} \geq 100 \text{ S/cm}$ ,  $\sigma_{\text{O}^{2-}} \approx 0.1 \text{ S/cm}$ ) und hohe katalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff haben [28, 29]. Unter anderem haben sich  $\text{ABX}_3$  Perowskite, bei denen Übergangsmetalle die B-Plätze besetzen, als Kathodenmaterial etabliert. Sie sind als gute elektronische Leiter aufgrund der Bildung von Elektron-Loch-Paaren und der lokalen Polarisierung des Kristallgitters durch  $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ -Paare bekannt [30]. Ebenso sind sie gute ionische Leiter, da beispielsweise Sauerstoff aufgrund der Leerstellendiffusion im Kristallgitter eine Mobilität ermöglicht wird [30–33].

### Zielsetzung und Motivation

Das Interesse an ionenleitenden Festkörpern ist in den letzten Jahren rasch gestiegen (vgl. Abbildung 1.2). Bis heute können grundlegende Fragen bezüglich der ionendynamischen Prozesse, wie dem exakten Transportmechanismus der Ionen in Gläsern, nicht gänzlich beantwortet werden [19].



**Abbildung 1.2:** Entwicklung der Anzahl an Publikationen und Zitate für Gläser und Perowskite in der Energietechnik im Zeitraum von 20 Jahren. Daten aus Thomson Reuters Web of Knowledge Citation Reports [34].

Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der ionendynamischen Prozesse in ionenleitenden Materialien mit der seit 2010 entwickelten Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports (BIIT). Im Vergleich zu anderen Methoden wird hier lediglich eine Kontaktelektrode verwendet, die es ermöglicht, dünne Filme und Elektrolyt/Elektroden-Grenzschichten zu untersuchen. Zudem wird durch den BIIT mit Hilfe von thermionisch generierten Alkaliionen der Ionentransport in der zu untersuchenden Probe induziert, wodurch gekoppelt mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight secondary ion mass spectrometry*, ToF-SIMS) ein neuer Einblick in Ionendynamiken in Festkörperelektrolyten ermöglicht wird.

Zunächst wird in alkalihaltigen Calcium-Polyphosphatgläsern mit der allgemeinen Zusammensetzung  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) der Alkaliionentransport untersucht und dieser den Materialei-

---

genschaften sowie den strukturellen Eigenschaften des Glases gegenübergestellt. Darüber hinaus wird mit Hilfe der ToF-SIMS die Mobilität des Calciums im Glasnetzwerk untersucht.

Zudem wird gezeigt, dass mit dem BIIT gekoppelt mit ToF-SIMS-Tiefenprofilierung und numerischen Simulationen auf Basis der NERNST-PLANCK-POISSON-Gleichungen der Zugang zur Bestimmung konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten aller mobiler Ladungsträger ermöglicht wird. In Festkörperelektrolyten mit mehreren mobilen Alkaliionen ist es so möglich, die Beiträge dieser zur gesamten Leitfähigkeit zu ermitteln. Des Weiteren wird gezeigt, dass die mehrfach beschriebene Neutralisation der mobilen Ionen an der Grenzschicht Festkörperelektrolyt-Elektrode zur Interphasenbildung führt. Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Christian Jooss (Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen) wird die bombardierte Glasprobe mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Ionenfeinstrahlanlage untersucht.

Schließlich wird der Kalium-Ionentransport im Perowskit Praseodym-Manganoxid untersucht. BIIT-Experimente und ToF-SIMS Analysen werden zeigen, dass zwei Transportprozesse für das Alkaliion im Perowskit gegenwärtig sind. Ebenso wird hier im Rahmen der oben genannten Kooperation eine TEM-Studie durchgeführt, mit welcher die Ionendynamik des Kaliumions und die Struktur in Praseodym-Manganoxid betrachtet werden.

Diese Arbeit ist wie folgt strukturiert. In Kapitel 2 wird zunächst die theoretische Grundlage geschaffen. Dabei wird intensiv auf die Struktur und die Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien eingegangen, sowie ein Überblick über die Diffusion in Festkörpern erarbeitet. In Kapitel 3 werden die verwendeten Messmethoden vorgestellt, wobei die Methoden BIIT und ToF-SIMS im Mittelpunkt der Arbeit stehen werden. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert und in Kapitel 5 werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst. Zuletzt werden in Kapitel 6 alle experimentellen Parameter aufgeführt. Im Anhang werden der Vollständigkeit halber Zusatzinformationen wie Rohdaten oder die Datenaufbereitung aufgeführt, welche allgemein für das Verständnis dieser Arbeit nicht zwingend benötigt werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

Das Kapitel ist wie folgt organisiert: Zunächst wird in Unterkapitel 2.1 die theoretische Grundlage über Gläser als Festkörperelektrolyte vorgestellt, wofür die Standardwerke von W. VOGEL [35] und H. SCHOLZE [36] um die aktuelle Literatur ergänzt werden. Im folgenden Abschnitt 2.2 werden Perowskite als Materialien für den Einsatz in Feststoffoxid-Brennstoffzellen vorgestellt. In Kapitel 2.3 wird sich mit den Prinzipien beschäftigt, welche den Ionentransport in Festkörperelektrolyten beschreiben, die mit Hilfe von Ref. [37] und Ref. [38] erarbeitet werden. Schließlich wird in Kapitel 2.4 ein kurzer Überblick über Interphasenbildung gegeben.

### 2.1 Gläser

Allgemein werden Gläser als amorphe Festkörper verstanden, welche sich in vielen Technikwissenschaften, sei es im Bauingenieurwesen, der Energietechnik oder auch der Gebäudetechnik, als wichtige Materialien etabliert haben. Der Grund für die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten eines Glases liegt in der hohen Variabilität möglicher Materialeigenschaften, welche angepasst an den Bestimmungszweck in einem Glas kombiniert werden können. So sind Anwendungen als optische Instrumente (Mikroskope, Teleskope, Brillengläser) oder auch in der Datenübertragung (Glasfaserkabel) allgemein bekannt, da Gläser die dafür notwendigen transparenten und lichtbrechenden Eigenschaften besitzen. Darüber hinaus bieten die Glasstruktur und die Eigenschaften während des Erstarrens einer Glasschmelze die Möglichkeit, einen Glaskörper in eine besondere Gestalt zu überführen, sodass unter anderem auch der Einsatz in Form von Wärmedämmverglasung in der Gebäudetechnik möglich ist. Zu den der Allgemeinheit eher

unbekannten Eigenschaften eines Glases gehört die ionische Leitfähigkeit. Seitdem im frühen 20. Jahrhundert zunächst bei kristallinen Halogenid-Salzen nicht nur ionische Leitfähigkeit als solche, sondern auch die Tatsache festgestellt wurde, dass festes Silberiodid eine höhere ionische Leitfähigkeit besitzt, als es in der Salzschnelze der Fall ist [39], gewinnt die ionische Leitfähigkeit in Festkörperelektrolyten, insbesondere in Gläsern, immer mehr an Bedeutung. Es existieren viele Materialien, die als Glas bezeichnet werden können: amorph erstarrte Metalle, organische Gläser (z.B. Acrylglas), anorganische Gläser bestehend aus Halogeniden, Chalkogeniden oder Oxiden<sup>1</sup> [40–42]. In diesem Abschnitt wird näher auf die Eigenschaften und Struktur eines oxidischen Glases im Allgemeinen und am Beispiel der hier verwendeten Glassysteme im Speziellen eingegangen, um im weiteren Verlauf in Kapitel 2.3.3 den Ionentransport in amorphen Festkörpern beschreiben zu können.

### 2.1.1 Struktur und Eigenschaften

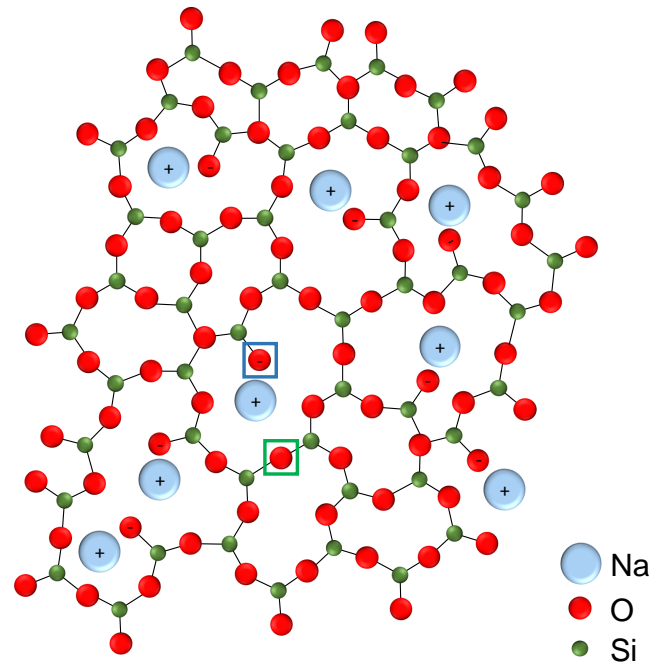
Ein Glas wird erhalten, wenn die Schmelze eines Gemisches aus zum Beispiel Oxiden schnell abgekühlt wird, sodass eine Struktur entsprechend einer eingefrorenen Flüssigkeit entstehen kann. Welche Oxide zur Bildung von Glas geeignet sind, kann mit den folgenden Auswahlregeln vorausgesagt werden: Ein Oxid ist zur Glasbildung geeignet, wenn (i) es leicht polyedrische Baugruppen bildet, (ii) die Polyeder nicht mehr als fünf Ecken haben, (iii) die Sauerstoff-Polyeder sich ausschließlich Ecken und keine Kanten oder Flächen miteinander teilen, (iv) ein Sauerstoffatom nicht mit mehr als zwei Atomen verbunden ist und (v) mindestens drei Ecken eines jeden Sauerstoff-Polyeders mit Nachbarpolyedern verknüpft sind [35,43]. Elemente, welche diese Polyeder bilden können und damit die Struktur des Glases aufbauen, werden als Netzworlbildner<sup>2</sup> bezeichnet. In Glasnetzwerken besteht nach der Netzworltheorie von W. J. ZACHARIASEN und B. E. WARREN lediglich eine Nahordnung in Form von wohldefinierten Poly-

---

<sup>1</sup>Zur Gruppe der oxidischen Gläser gehören die bekanntesten Vertreter, wie das Quarzglas oder das Borosilikatglas.

<sup>2</sup>Als Netzworlbildner können Elemente wie zum Beispiel Phosphor, Silizium oder Bor eingesetzt werden.

edern der kleinsten Baugruppen; eine Fernordnung ist nicht vorhanden. Für die Polyeder bedeutet dies, dass sie unsymmetrisch und in einer unregelmäßigen Reihenfolge verknüpft sind (s. Abbildung 2.1), im Gegensatz zu Kristallen, in welchen eine regelmäßige Verknüpfung der Polyeder und damit eine Fernordnung vorliegt. Die Koordinationspolyeder, meist Tetraeder oder Plandreecke, werden



**Abbildung 2.1:** Modellhafte 2D-Darstellung der Struktur eines Natriumsilikatglases.  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sind mit verbrückenden Sauerstoffionen (grünes Quadrat) verbunden. Zusätzlich eingeführte Netzwerkmodifikatoren (hier durch  $\text{Na}_2\text{O}$ ) sprengen diese Brücken (Bildung nicht-verbrückender Sauerstoffionen, blaues Quadrat) und finden in den gebildeten Hohlräumen Platz.

nach der  $Q^i$ -Terminologie benannt. Mit dem Exponenten  $i$  wird definiert, wie viele Sauerstoffionen ein  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder mit anderen  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern teilt. Diese werden als verbrückende Sauerstoffionen (engl. *bridging oxygen* (BO)) bezeichnet. Folglich hat ein  $Q^3$ -Tetraeder drei BOs und ein nicht-verbrückendes Sauerstoffion (engl. *non-bridging oxygen* (NBO)). Neben den Netzbildnern können auch weitere Oxide, die allein stehend nicht dazu in der Lage sind, ein solches Glas zu bilden, im Glasnetzwerk eingebaut werden. Diese werden als Netzwerkmodifikator oder Zwischenoxide bezeichnet [35, 36].

Netzwerk wandler (meist Alkali- oder Erdalkalioxide mit der Koordinationszahl  $KZ = 6$ ) brechen Sauerstoffbrückenbindungen auf und bilden eine schwach ionische Bindung zu den NBOs. Zwischenoxide (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) können durch die Bildung von Polyedern ( $KZ = 4$ ) das Glasnetzwerk zusätzlich stabilisieren, aber auch weiter auflockern, sofern deren Koordinationszahl 6-8 beträgt [35, 36]. Ob sich aus einer Mischung der Oxide ein stabiles Glas bildet, kann mit Hilfe der Feldstärketheorie von A. DIETZEL vorausgesagt werden [44]. Dabei beschreibt die Feldstärke  $F$  die relative Kraft, die zwischen einem Kation und dem Anion (hier: Sauerstoff) herrscht unter Berücksichtigung der Valenz  $Z$  des Kations und der Radien der beteiligten Ionen

$$F = \frac{Z}{a^2}, \quad (2.1)$$

mit  $a = r_{\text{Kation}} + r_{\text{O}^{2-}}$ .

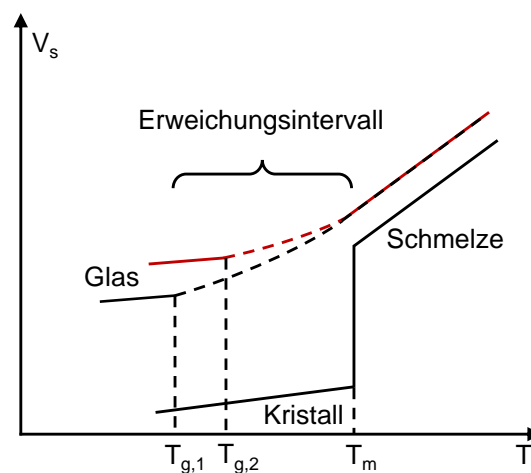
Mit der Feldstärketheorie können die Elemente ebenfalls nach ihrer Funktion bei der Glasbildung eingeteilt werden. Im Abstand zum Sauerstoffion finden sich bei Netzbildnern Feldstärken im Bereich von  $F \approx 1.4 - 2.0 \text{ \AA}^{-2}$ , für Netzwerk wandler zwischen  $0.1 \text{ \AA}^{-2}$  und  $0.4 \text{ \AA}^{-2}$  und für Zwischenoxide zwischen  $0.5 \text{ \AA}^{-2}$  und  $1.0 \text{ \AA}^{-2}$ . In binären Systemen kann eine stabile Glasverbindung erwartet werden, wenn der Unterschied der Feldstärke  $\Delta F$  größer 0.3 wird [35].

Mit den vorgestellten Theorien können bereits Eigenschaften eines Glases erklärt werden. So ist einleuchtend, dass mit steigendem Anteil an Netzwerk wandlern Sauerstoffbrücken gebrochen werden, was sich beispielsweise unmittelbar auf die Viskosität und Leitfähigkeit eines Glases auswirkt. Dabei spielt im letztgenannten Fall nicht nur die Tatsache der Sauerstoffbrückensprengung, sondern auch die Erhöhung der Anzahl an mobilen Ladungsträgern eine entscheidende Rolle [22]. So wurde bereits gezeigt, dass die Leitfähigkeit  $\sigma$  proportional zur Konzentration  $c$  in Form eines Potenzgesetzes ist ( $\sigma \propto c^\gamma$ ) [22].

Eine der charakteristischsten Eigenschaften eines Glases ist die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ). Die IUPAC definiert sie als Temperatur, bei der ein Glas eine Viskosität von  $10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  hat [45]. Problematisch an dieser Definition ist jedoch, dass die Glasübergangstemperatur stark von der Kühlrate im Herstellungsprozess des Glases abhängt. Die Transformation einer Schmelze in einen glasigen Festkörper findet in einem Bereich von  $10^{12}$ - $10^{13.5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  statt, in welchem die für das



Glas charakteristischen Mikrostrukturprozesse ablaufen [35]. Bei sehr langsamen Abkühlraten bleibt dem Glas im Transformationsintervall genügend Zeit, um eine Mikrostruktur zu bilden, welche in Extremfällen zur Kristallisation des Glases führt. Wird jedoch die Abkühlrate erhöht, können diese Mikrostrukturprozesse nicht vollständig ablaufen, was sich in einer höheren Glasübergangstemperatur äußert [35]. Dies ist mit ein Grund dafür, dass bei der Bestimmung der  $T_g$  mittels dynamischer Differenzkalorimetrie die Heiz- und Kühlrate auf 10 K/min standardisiert sind und in der Regel zwei Heizzyklen durchgeführt werden, um die thermische Vorgeschichte der Glasprobe zu definieren. In Abbildung 2.2 ist am Beispiel des Volumens eines Festkörpers als Funktion der Temperatur dargestellt, wie unterschiedlich sich Gläser und kristalline Substanzen verhalten und welchen Einfluss die Kühlrate auf die Glasübergangstemperatur haben kann.



**Abbildung 2.2:** Volumen als Funktion der Temperatur während des Erstarrens aus einer Schmelze für kristalline und amorphe, glasartige Festkörper (rot: schnellere Abkühlrate) nach [46].

Es kann beobachtet werden, dass sich beim Erkalten von kristallinen Festkörpern aus ihrer Schmelze das Volumen sprunghaft ändert. Dieses Verhalten entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung, welcher in einem Glas nicht beobachtet werden kann. Das Volumen verändert sich beim Erkalten eines Glases nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich. Durch den dargestellten Volumen-Temperatur-Verlauf wird auch deutlich, dass die Dichte eines Glases eine Ab-

hängigkeit von der Kühlrate zeigen muss. So ist nicht verwunderlich, dass die empirisch aufgestellte Beziehung, die Dichte  $\rho$  eines Glases über die Summe der Dichten der Glaskomponenten entsprechend deren prozentualen Anteilen zu ermitteln, lediglich eine gute Annäherung darstellt [35]. Häufig wird statt der Dichte das molare Volumen  $V_m = M/\rho$  (mit M: Molare Masse) als physikalische Größe angegeben, um strukturelle Eigenschaften eines Glases zu bestimmen [47]. Eine weitere Besonderheit von alkalihaltigen Gläsern, deren Eigenschaften von Transportprozessen von Ionen beeinflusst werden, ist der Mischalkaliefekt (MAE), welchen es noch vollständig zu verstehen gilt. Durch den MAE werden teils signifikante Änderungen in der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit, im dielektrischen Verlust oder auch der Viskosität beschrieben, wenn zu einem alkalihaltigen Glas eine weitere Alkaliionenspezies hinzugefügt wird. So führt das Hinzufügen einer zweiten Alkaliionenspezies zu einem alkaliiionenhaltigen Glas dazu, dass sich die Leitfähigkeit und der Diffusionskoeffizient für die Alkaliionen um Größenordnungen zwischen  $10^2$ - $10^6$ , beziehungsweise  $10^2$ - $10^4$  verringert [48]. Ähnlich starke Veränderungen werden bei der Viskosität oder beim dielektrischen Verlust gefunden. Materialeigenschaften, die nicht zwangsweise an die Transportprozesse von Alkaliionen gekoppelt sind, erfahren ebenfalls eine Änderung, jedoch zeigt sich ihr Einfluss im Bereich von 5%-10% Unterschied deutlich geringer [48]. Intensive experimentelle Studien zur ionischen Leitfähigkeit von alkalihaltigen Boratgläsern (als Ein- und Zwei-Alkaliionen Systeme) haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit ein Minimum durchläuft, wenn der Anteil der beiden Alkaliionen etwa gleich groß ist [49]. In dieser Studie wurden die Eigenschaften des Mischalkaliionen-Glases mit der Zusammensetzung  $0.2 [x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1 - x)\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$  mit den Eigenschaften der entsprechenden Ein-Alkaliionen-Gläsern  $0.2 [x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1 - x)\text{B}_2\text{O}_3] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$  und  $0.2 [xB_2\text{O}_3 \cdot (1 - x)\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$  verglichen. Es zeigte sich, dass die Summe der Leitfähigkeiten der beiden Ein-Alkaliionen-Gläser geringer ist, jedoch ebenso ein Minimum bei  $x = 0.4$  aufweist wie das Mischalkaliionen-Glas. Zwar ändert sich durch die Variation des Glasbildners auch das Glasnetzwerk, jedoch wird davon ausgegangen, dass der Anteil an mobilen Ladungsträgern, welcher in diesem Fall annähernd gleich ist, den größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit hat. Das Hinzufügen der Alkaliionen in Form von  $\text{M}_2\text{O}$  zu einem Boratglas, welches

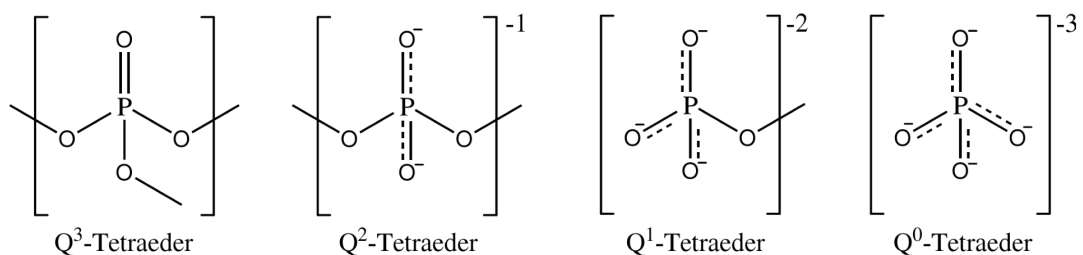
vorwiegend durch trigonal-pyramidale  $\text{BO}_{3/2}$ -Einheiten aufgebaut ist, führt zur Bildung von  $\text{BO}_{4/2}^-$ -Tetraedern. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Alkaliionen, können sich die  $\text{BO}_{4/2}^-$ -Einheiten in ihrer Geometrie unterscheiden. Diese Einheiten bilden ein Teilnetzwerk mit der Folge, dass die eingeführten Alkaliionen priorisiert ihre eigens gebildeten  $\text{BO}_{4/2}^-$ -Plätze besetzen. Darüber hinaus können kleine Ionen einen Platzwechsel der größeren Ionen hervorrufen und deren ursprünglichen Platz besetzen, wohingegen große Ionen zum einen kaum die kleineren  $\text{BO}_{4/2}^-$ -Plätze besetzen können und zum anderen nicht mehr zurück in ihre mittlerweile durch kleinere Ionen besetzten  $\text{BO}_{4/2}^-$ -Plätze wechseln können. Folglich wird nicht nur die Diffusion der kleineren Ionen, sondern auch die Diffusion großer Ionen erhöht, resultierend in der höheren Leitfähigkeit des Mischalkalitionen-Glases im Vergleich zu den Ein-Alkaliionen-Systemen [49].

### 2.1.2 Ternäre Alkali-Calcium-Polyphosphatgläser

Seit den 50er Jahren wächst das Interesse an Phosphatgläsern, da sie, abhängig von ihrer Zusammensetzung, Eigenschaften (Bioaktivität [50, 51], ionische Leitfähigkeit [52]) zeigen, die für viele Anwendungen (Lagerung von radioaktivem Müll [53]) genutzt werden können [54]. Unter anderem zeigen Phosphatgläser eine geringe Wasserlöslichkeit mit einem prozentualen Gewichtsverlust um  $1.2 \text{ mg/cm}^2$  nach 480 Stunden, wodurch sie im Besonderen geeignet sind, um in der gesteuerten Knochenregeneration<sup>3</sup> eingesetzt zu werden [55–58]. Abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung unterscheidet sich die Struktur der Phosphatgläser in einem nicht unerheblichen Maße. Diese wird hauptsächlich von der kleinsten Baueinheit, nämlich der Art der Phosphattetraeder, bestimmt. Mit  $^{31}\text{P}$  NMR-Studien wurden vier  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder identifiziert, welche entsprechend der  $\text{Q}^i$ -Terminologie klassifiziert werden können. Reines Phosphorpentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) bildet ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk mit ausschließlich  $\text{Q}^3$ -Tetraedern (s. Abbildung 2.3) aus, wenn es als amorpher Feststoff vorliegt. Werden nun Netzwerkwandler hinzugefügt, um ein binäres oder ternäres Glas zu erhalten,

<sup>3</sup>Das Glas wird in diesem Fall als Implantat eingesetzt. Der Auflösungsprozess des Glases durch körpereigene Flüssigkeiten ist dabei so langsam, dass sich gleichzeitig neues Knochenmaterial bilden kann.

brechen die Sauerstoffbrücken auseinander, wodurch sich  $Q^0$ - $Q^2$ -Tetraeder bilden. Durch die Netzwerkmodifizierer (in dieser Arbeit:  $\text{CaO}$  und  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) wird zusätzlicher Sauerstoff in das Glassystem eingeführt, sodass sich das Verhältnis von Sauerstoff zu Phosphor ändert. Dies ist insofern hilfreich, als durch das Sauerstoff-zu-Phosphor-Verhältnis auf die vorliegende Struktur im Glasnetzwerk geschlossen werden kann. Zunächst wird in reinem Phosphorpentoxid ein  $[\text{O}]/[\text{P}]$ -Verhältnis von 2.5 erreicht. In einem Bereich von  $2.5 \leq [\text{O}]/[\text{P}] \leq 3.0$  entstehen Ultraphosphatgläser, die aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus statistisch verteilten  $Q^2$ - und  $Q^3$ -Tetraedern bestehen [54, 59].



**Abbildung 2.3:** Einteilung der  $[\text{PO}_4^-]$ -Tetraeder nach der  $Q^i$ -Terminologie, welche ursprünglich für  $[\text{SiO}_4^-]$ -Tetraeder entwickelt wurde.

Bei  $[\text{O}]/[\text{P}] = 3.0$  liegt ein Metaphosphatglas vor, welches vorwiegend aus  $Q^2$ -Ketten und -Ringen gebildet wird. Ist ein  $[\text{O}]/[\text{P}]$ -Verhältnis größer 3 gegeben, entstehen Polyphosphatgläser aus  $Q^2$ -Ketten deren Enden mit  $Q^1$ -Tetraedern versehen sind. Die letztgenannte Gruppe beinhaltet auch Pyro- und Orthophosphatgläser, welche aus  $Q^1$ -Dimeren, beziehungsweise isolierten  $Q^0$ -Tetraedern bestehen [54, 59]. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Glassystem  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) untersucht, welches mit einem  $[\text{O}]/[\text{P}]$ -Verhältnis von 3.1 der Gruppe der Polyphosphatgläser zuzuordnen ist.

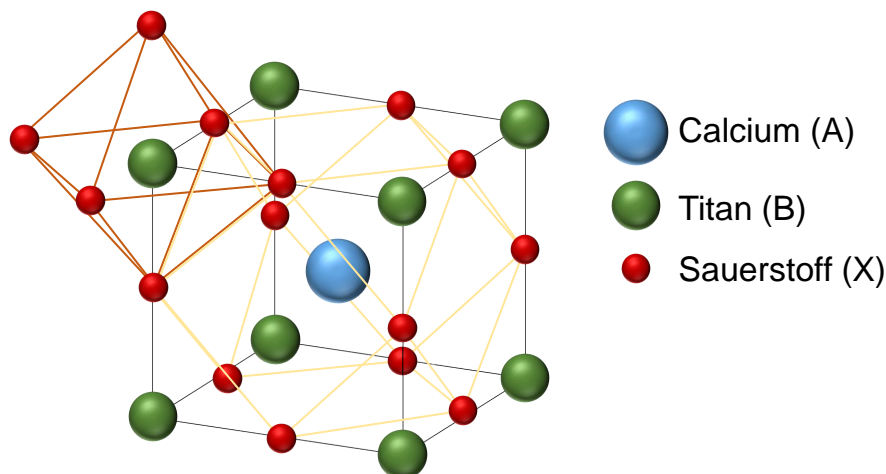
### 2.1.3 Borosilikatgläser

Bei Borosilikatgläsern handelt es sich um Glassysteme mit Bor und Silizium als Netzwerkbildner. In der Regel wird die Grundstruktur durch  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sowie tetraedrisch und trigonal-planare  $[\text{BO}_x]$ -Einheiten gebildet, die mittels Sauerstoff verbrückt sind. Je nach molarem Anteil des  $\text{SiO}_2$  und dem Verhältnis von Alkaliionen zu Borionen wird das Netzwerk aus unterschiedlichen Silikat- und Borat-Gruppen aufgebaut. Beträgt der molare Anteil an  $\text{SiO}_2$  65 mol-% und ist das Alkali-zu-Bor-Verhältnis kleiner 0,5, wird das Glasnetzwerk aus  $[\text{SiO}_4]$ - $\text{Q}^4$ -Tetraedern und den Borat-Gruppen Boroxol, Tetraborat, Diborat und Metaborat gebildet [60]. Wird der Alkali-Anteil erhöht, sodass ein Alkali-zu-Bor-Verhältnis größer 0,5 erreicht wird, sind vorwiegend die Struktureinheiten des Metaborats sowie  $[\text{SiO}_4]$ - $\text{Q}^4$ -Tetraeder und  $[\text{SiO}_4]$ - $\text{Q}^1$ -Tetraeder zu finden [60]. Wie bereits erwähnt, bewirken Alkaliionen in ihrer Funktion als Netzwerkwandler, dass Sauerstoffbrücken gespalten werden, sodass nicht verwunderlich ist, dass sich durch deren Zugabe vermehrt das  $[\text{SiO}_4]$ - $\text{Q}^1$ -Tetraeder und das Metaborat, welches als einfach verbrückte  $[\text{BO}_2^-]$ -Ketten und -Ringe dargestellt ist<sup>4</sup>, bilden. Neben Alkalioxiden wird in Borosilikatgläsern üblicherweise auch Aluminiumoxid eingesetzt, das ebenfalls die Struktur beeinflusst. Zusammen mit den Netzwerkwandlern  $\text{M}_2\text{O}$  bilden sich  $[\text{AlO}_4^-]$ -Tetraeder (5,0 mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im System  $x \text{K}_2\text{O} \cdot (0,35 - x) \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0,65 \text{SiO}_2$ ), die zusätzlich das Glasnetzwerk stabilisieren. Gleichzeitig fehlt jedoch den Boratgruppen dieser Netzwerkwandler, welcher nun bevorzugt  $[\text{AlO}_4^-]$ -Tetraeder bildet, sodass deutlich weniger tetraedrisch koordinierte Borat-Gruppen vorhanden sind. Wird der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil weiter erhöht, verringert sich auch der Anteil an ringförmigen Metaboraten, bis wahrscheinlich nur noch trigonales Borat statistisch verteilt im Glasnetzwerk vorliegt [60]. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Borosilikatglas hat folgende molare Anteile:  $\text{SiO}_2$ -Gehalt 69,81 mol.%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt 7,90 mol.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt 2,7 mol.%,  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt 6,76 mol.% und  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt 4,79 mol.%. Eine genaue Auflistung aller beteiligten Elemente ist in Anhang E dargestellt.

<sup>4</sup>Dagegen handelt es sich bei den Borat-Gruppen Boroxol, Tetraborat und Diborat um trigonale und tetragonale Borate, bei denen mindestens zwei verbrückende Sauerstoffe vorhanden sind.

## 2.2 Perowskite

Bei Perowskiten handelt es sich um eine Klasse anorganischer Festkörper mit der allgemeinen Summenformel  $ABX_3$ , welche nach dem Mineral Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) benannt sind. Wie in Abbildung 2.4, finden sich in einer Elementarzelle zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder. Zunächst wird Calcium (A) von zwölf Sauerstoffatomen (X) umgeben, welche ein Kuboktaeder als Koordinationspolyeder bilden. Mit den benachbarten Elementarzellen bilden die Sauerstoffatome Oktaeder als Koordinationspolyeder aus, deren Zentrum von Titan (B) besetzt wird.



**Abbildung 2.4:** Allgemeine Struktur eines Perowskites am Beispiel des Minerals  $\text{CaTiO}_3$ . Sauerstoff (rot) ist um Titan (grün) oktaedrisch angeordnet und um Calcium (blau) kuboktaedrisch.

In welcher Raumgruppe eine Verbindung der Mineralklasse Perowskit kristallisiert ist dabei stark abhängig davon, aus welchen Elementen die Verbindung besteht. In Relation zur Größe des Ions in der Kuboktaederlücke, können die benachbarten Sauerstoff-Oktaeder verkippen, was zu einem Verzerren

der Struktur<sup>5</sup> führt. Ein bekannter Vertreter eines nicht verzerrten kubischen Perowskiten ist Strontiumtitanat  $\text{SrTiO}_3$ , welches in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  kristallisiert [62, 63]. Wird ein Verhältnis aus der Summe der Radien der Ionen A und X zu dem Produkt aus  $\sqrt{2}$  mit der Summe der Radien B und X gebildet, wird der Toleranzfaktor  $t$  erhalten, mit dessen Hilfe die Verzerrung abgeschätzt werden kann [61]. Dabei liegt bei Werten zwischen  $0.89 < t < 1$  ein ideal kubischer Perowskit vor, bei Werten zwischen  $0.8 < t < 0.89$  ist eine orthorhombische Verzerrung vorhanden und bei  $t < 0.8$  liegt die Ilmenit-Struktur vor. Von großem Interesse sind verzerrte Perowskite, da sie aufgrund ihrer geringen Symmetrie gute elektrische und magnetische Eigenschaften besitzen und mithin ein hohes Potential bieten, in vielen technischen Bereichen eingesetzt werden zu können, wie die nachfolgende Auswahl zeigt [61, 64]. So können bleihaltige Perowskite derzeit in der LED-Technik eingesetzt werden oder als Hauptbestandteil in Solarzellen verwendet werden [65, 66]. Darüber hinaus sind Perowskite als gemischt ionisch-elektronisch leitende Materialien, im Besonderen für Sauerstoffionen, bekannt, die sie für die Anwendung in Feststoffoxid-Brennstoffzellen (engl. *solid oxide fuel cell* (SOFC)) interessant machen [67, 68]. Sie zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Gerade in Kombination mit Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid als Elektrolyten ist von Vorteil, das Perowskite ähnliche Ausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen zeigen, wodurch sie besonders gut zueinander passen [69]. Weiterhin haben Perowskite eine gute chemische Stabilität, wodurch bei hohen Temperaturen eine Reaktion mit dem Elektrolyten vermieden werden kann. Bei Temperaturen um 800 °C konnten bereits Leitfähigkeiten im Bereich von 300 S/cm ermittelt werden [70]. Dabei wird die Leitfähigkeit einerseits durch Übergangsmetalle, wie zum Beispiel Mangan, Eisen oder auch Cobalt, als B-Ion begründet, welche ihre Valenz ändern, um die eingeführte, negative Ladung elektronisch zu kompensieren [71, 72]. Die Valenzänderung führt dazu, dass das Kristallgitter lokal polarisiert wird und sich Elektron-Loch-Paare aufgrund der  $M^{3+}/M^{4+}$ -Paare bilden [30]. Handelt es sich bei diesem Übergangsmetallion um Mangan, so ist eine Disproportionierung von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  möglich, was zu einer besseren elektronischen

---

<sup>5</sup>Das Mineral Perowskit, Namensgeber der Mineralklasse, liegt in einer leicht verzerrten orthorhombischen Struktur vor [61].

Leitfähigkeit führt. Die elektronische Leitfähigkeit kann durch das Modell des kleinen Polarons beschrieben werden [73,74]. Dabei bildet sich das Quasiteilchen Polaron aufgrund der oben beschriebenen Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Kristallgitter. Es findet bevorzugt ein Polaron-Sprung Mechanismus entlang der  $M^{3+}$ -O- $M^{4+}$ -Bindungen statt, welcher eine Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit aufweist [30]. Folglich wird die Leitfähigkeit  $\sigma$  durch

$$\sigma = \left( \frac{C}{TS} \right) \exp \left( -\frac{E_{Akt}}{k_B T} \right), \quad (2.2)$$

mit  $S = 1$  bei adiabatischen und  $S = 3/2$  bei nicht-adiabatischen Prozessen,

ausgedrückt, wobei  $C$  einen prä-exponentiellen Faktor,  $T$  die Temperatur,  $E_{Akt}$  die Aktivierungsenergie und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante darstellt.

Andererseits wird die Leitfähigkeit durch ionische Kompensation in Form von Sauerstoff-Leerstellen (s. Leerstellendiffusion, Kapitel 2.3.1) im Kristallgitter ermöglicht [71,72]. Die Struktur der Perowskite erlaubt es, gezielt Defekte zu erzeugen, ohne dass sich die Struktur dramatisch ändert. So werden Sauerstoff-Leerstellen, Zwischengitterplätze oder Elektronen-Loch-Paare erzeugt, indem A- oder B-Ionen durch andere Kationen mit höherer, aber auch niedriger Valenz ersetzt werden [71]. Konsequenterweise kann die Anzahl der Sauerstoff-Leerstellen gezielt verändert werden, was sich unmittelbar auf die Sauerstoffionen-Leitfähigkeit auswirkt. Neben dieser konnte bereits die Leitfähigkeit von Alkaliionen in Perowskiten gezeigt werden [13,75,76]. Dabei wird die Alkaliionen-Leitfähigkeit entweder durch Interkalationsreaktionen oder auch durch partielle Substitution des A-Ions und daraus folgende A-Leerstellendiffusion erreicht [77]. Für den Lithiumionen-Transport in Perowskiten wurden Leitfähigkeiten in der Größenordnung  $10^{-3}$  S/cm und Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur ermittelt [13,76]. Werden elektronische und ionische Leitfähigkeit ins Verhältnis gesetzt, wird beobachtet, dass die elektronische Leitfähigkeit um einige Größenordnungen höher ist als die ionische Leitfähigkeit (hier: von Sauerstoff  $\sigma > 10^{-1}$  S/cm) [77].



### 2.2.1 Praseodym-Manganoxid ( $\text{PrMnO}_3$ ) - Struktur

Bei Praseodym-Manganoxid ( $\text{PrMnO}_3$ , kurz: PMO) handelt es sich um einen Perowskit mit kubischer Kristallstruktur, was bereits aus dem Goldschmidt Toleranzfaktor  $t = 0.927$  (berechnet mittels effektiver Ionenradien für  $r(\text{Pr}_{\text{KZ}=9}^{3+}) = 132 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Mn}_{\text{KZ}=6}^{3+}) = 72 \text{ pm}$  und  $r(\text{O}_{\text{KZ}=2}^{2-}) = 121 \text{ pm}$  aus Ref. [78]) abgeleitet werden kann [78]. Es kristallisiert ebenso in einer orthorhombischen Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $Pnma$  [78–80]. In der orthorhombischen Phase liegt die folgende Atom-Verteilung zugrunde, bei der Praseodym und Sauerstoff (O1) 4c-Positionen<sup>6</sup>, Mangan 4b-Positionen und Sauerstoff (O2) zudem 8d-Positionen besetzen. Die Zellparameter der Kristallsysteme sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

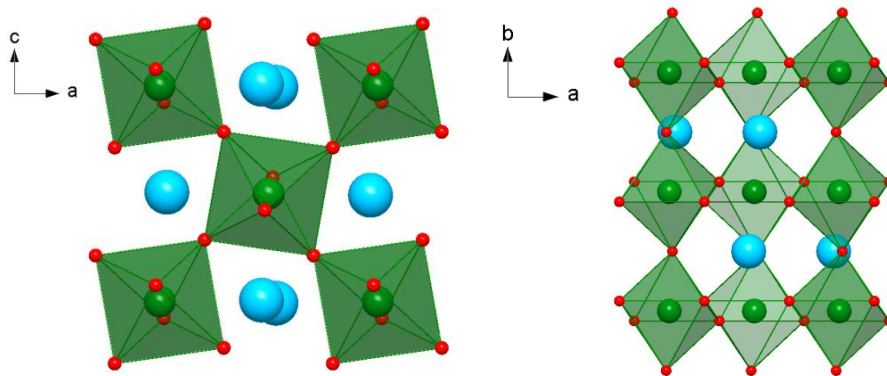
**Tabelle 2.1:** Kristallstruktur-Parameter für  $\text{PrMnO}_3$ .

| Raumgruppe        | Kristallsystem | $a / \text{\AA}$ | $b / \text{\AA}$ | $c / \text{\AA}$ |
|-------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|
| $Pm\bar{3}m$ [79] | kubisch        | 3.86             | 3.86             | 3.86             |
| $Pnma$ [78,81–83] | orthorhombisch | 5.431-5.380      | 7.575-7.873      | 5.417-5.549      |

In Abbildung 2.5 ist zu erkennen, dass die Mn-O-Oktaeder leicht verkippt sind. Dadurch resultieren bei Raumtemperatur unterschiedliche Mn-O-Mn Bindungswinkel im Bereich von  $142.1^\circ$  -  $162.5^\circ$  und Mn-O(1), beziehungsweise Mn-O(2) Bindungslängen von  $1.630 \text{ \AA}$  bis  $2.250 \text{ \AA}$  [78,81,83]. Weiterhin findet in den  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern eine Aufspaltung der  $3d^5$ -Orbitale in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale gemäß der Kristallfeldtheorie statt, wobei es sich bei Mangan um ein trivalentes Ion mit einfacher Besetzung des  $e_g$ -Orbitals handelt [84,85]. Darüber hinaus sind die  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder verzerrt, da aufgrund des Jahn-Teller-Effektes (JT) und der Ordnung der d-Orbitale die Ladungsverteilung in Mn nicht symmetrisch ist.

Durch Substitution des Praseodyms mit Alkaliionen, wie Kalium in  $\text{Pr}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ , können die Struktur und demzufolge die Eigenschaften des Materials gezielt verändert werden. So führt beispielsweise eine Erhöhung des Kalium-Anteils zu einer Erhöhung der Mn-O1-Mn und Mn-O2-Mn Bindungswinkel [86,87].

<sup>6</sup>Darstellung nach Wyckoff-Positionen, welche die Punktlage eines Atoms in einer Elementarzelle bezüglich der Symmetrieelemente der Raumgruppe beschreibt.



**Abbildung 2.5:** Struktur von  $\text{PrMnO}_3$  im orthorhombischen Kristallsystem nach [83] in zwei Projektionen. Linke Abbildung: Projektion entlang der b-Achse; rechte Abbildung: Projektion entlang der c-Achse (blau: Pr, grün: Mn, rot: O).

### 2.2.2 Praseodym-Manganoxid - Eigenschaften

Praseodym-Manganoxid und Perowskite im Allgemeinen haben mechanische, elektronische und magnetische Eigenschaften, die sie für viele Anwendungen, sei es in SOFCs oder auch Solarzellen, interessant machen und auf die nachfolgenden Gegebenheiten zurückzuführen sind. Zunächst handelt es sich bei PMO um ein antiferromagnetisches Material mit einer Phasenübergangstemperatur von  $T_N = 99 \text{ K}$ , oberhalb derer ein paramagnetisches Verhalten vorliegt [88]. Bei einer Temperatur von  $290 \text{ K}$  hat reines Praseodym-Manganoxid mit der Zusammensetzung  $\text{Pr}_{0.99}^{3+}\text{Mn}_{0.95}^{3+}\text{Mn}_{0.04}^{4+}\text{O}_3$  einen Widerstand von  $2.45 \Omega\text{m}$  [87]. Jedoch zeigt sich, dass dieser Wert nicht nur von der Temperatur, sondern auch von einem magnetischen Feld beeinflusst werden kann [87, 88]. Dies ist als kolossaler magnetoresistiver Effekt (engl. *colossal magnetoresistance* (CMR)) bekannt, welcher eine starke Änderung des elektrischen Widerstandes (teils im Bereich mehrerer Größenordnungen) in Abhängigkeit eines magnetischen Feldes beschreibt und bei vielen Mangan-basierten Perowskiten beobachtet wird. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch den Doppelaustausch Mechanismus [89], bei dem ein Elektron spinierhaltend aus dem  $e_g$ -Orbital von  $\text{Mn}^{3+}$  über das O  $2p$ -Orbital in

das leere  $e_g$ -Orbital von  $Mn^{4+}$  wechselt. Dies ist möglich, wenn die Spinordnung des  $t_{2g}(Mn^{3+})$ -Orbitals parallel zum  $t_{2g}(Mn^{4+})$ -Orbital, also ferromagnetisch, ausgerichtet ist [89]. Mit dem CMR werden elektronische und magnetische Eigenschaften in Einklang gebracht. Durch ein magnetisches Feld richten sich die Spins der  $Mn^{3+}$ - und  $Mn^{4+}$ -Ionen parallel aus, was einerseits den Doppelaustausch erst ermöglicht. Die Leitfähigkeit des Materials steigt in Folge dessen sprunghaft an. Andererseits findet durch die parallele Ausrichtung der Spins ein Übergang vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand statt.

Die exakte Struktur hat einen unmittelbaren Einfluss auf die Eigenschaften des  $PrMnO_3$ . So führt die unsymmetrische Ladungsverteilung im Mangan zu einer Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter, wodurch die Polaron-Bildung beeinflusst wird. Dies zeigt sich deutlich in einem starken Zusammenhang der JT-Verzerrung mit der Phonon-Intensität [90]. Der Effekt kann durch Substitution von Praseodym mit Alkaliionen, wie Kalium, verstärkt werden. Da ein monovalentes Kaliumion das trivalente Praseodymion ersetzt, muss die fehlende Ladung kompensiert werden. Die elektronische Kompensation geschieht mit Hilfe des Übergangsmetallions Mangan, indem das Verhältnis  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  größer wird, also der Anteil an tetravalenten Manganionen zunimmt [30]. Mithin wird die Wechselwirkung von  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  mit dem Kristallgitter verstärkt, was Polaronsprünge fördert. Bereits geringe Mengen Kalium reichen aus, um die Leitfähigkeit des Materials um drei Größenordnungen zu erhöhen. Nach der Zugabe von 0.14 mol-% Kalium konnte in  $Pr_{0.87(2)}^{3+}K_{0.14(2)}^{+}Mn_{0.70(1)}^{3+}Mn_{0.29}^{4+}O_{3.00}$  bereits ein geringerer Widerstand von  $0.0015 \Omega m$  im Vergleich zum Widerstand von  $2.45 \Omega m$  im undotierten PMO ermittelt werden [87]. Das Verhalten geht mit dem CMR einher, da deutlich mehr  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ -Paare vorhanden sind, entlang derer der Elektronentransport stattfinden kann.

Weitere günstige Eigenschaften des PMO (hier: Calcium-dotiertes PMO) sind gute chemische und thermische Beständigkeit, sodass auch bei hohen Temperaturen im Bereich von  $570^\circ C$  bis  $1000^\circ C$  Leitfähigkeiten von etwa  $250 S/cm$  gemessen werden können und das Material nur in geringem Maße mit dem Elektrolyten (Yttrium-stabilisiertes Zirkonium(IV)-oxid, YSZ) reagiert [91].

## 2.3 Ionentransport in Festkörpern

Diffusion ist in einigen Bereichen der Industrie und Forschung von sehr hoher Bedeutung und findet daher in vielen Gebieten eine Anwendung. Zu nennen sind hier unter vielen anderen (i) der amperometrische Sensor [92, 93] zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Blut oder zur Bestimmung von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{CO}$ , (ii) die Glaselektrode [93], bei der beispielsweise Natrium durch das Silikat-Netzwerk diffundiert und eine messbare Potentialdifferenz hervorruft, (iii) die Dotierung von Halbleitern [94] und (iv) die Diffusion in Festkörperelektrolyten [37, 38, 95, 96]. Aufgrund des Umfangs und der Komplexität dieses Themas wird in diesem Abschnitt ein Überblick über die oben genannten Mechanismen mit Hilfe der Monographie von H. MEHRER [37] und dem Sammelwerk von P. HEITJANS [38] vorgestellt.

Das Wort Diffusion stammt aus dem Lateinischen *diffundere*, was „ausbreiten“ bedeutet und eine ungerichtete thermische Bewegung von Teilchen in einem Medium beschreibt. Sie wurde zunächst als BROWNSche Molekularbewegung von Pollen in Wasser entdeckt und kurze Zeit später mathematisch beschrieben [97, 98]. Diffusion ist also ein Transport von Materie sowohl in Flüssigkeiten als auch in Gasen und Festkörpern und findet entlang eines Konzentrationsgradienten statt. Der Materiefluss  $J$  kommt dann zum Erliegen, wenn das Material überall gleich verteilt ist, also der Konzentrationsgradient  $\frac{\partial c}{\partial x}$  Null wird. Das Transportverhalten kann durch das 1. FICKSche Gesetz beschrieben werden

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Hier beschreibt  $D$  den Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Spezies. Um die Konzentration  $c$  zur Zeit  $t$  zu beschreiben, wird die Teilchenzahlerhaltung (Kontinuitätsgleichung 2.4)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (2.4)$$

berücksichtigt, welche schließlich durch Einsetzen in Gleichung 2.3 zum 2. FICKSchen Gesetz führt. Dabei ist das 2. FICKSche Gesetz allgemein als

Diffusionsgleichung bekannt und wird als Differentialgleichung zweiter Ordnung ausgedrückt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.5)$$

Die zeit- und konzentrationsabhängige Lösung (Gleichung 2.6) wird mit einer GAUSS-Funktion der Form

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (2.6)$$

ermittelt. Aus dieser Gleichung kann zum einen durch Integration das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle x^2 \rangle$  über Gleichung 2.7 erhalten werden,

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (2.7)$$

welche allgemein als EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung bekannt ist. Zum anderen kann D in einer Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration als Funktion des Verschiebungsquadrats  $x^2$  mithilfe von Gleichung 2.8 ermittelt werden

$$D \propto -\frac{1}{4mt}, \quad (2.8)$$

mit  $m$ : Steigung.

Darüber hinaus stellte EINSTEIN die Beziehung auf, dass der Diffusionskoeffizient proportional zur Beweglichkeit  $\mu$  der Ionen sein muss, was heute als EINSTEIN-Beziehung bekannt ist,

$$D = \frac{\mu k_B T}{q}, \quad (2.9)$$

mit  $k_B$ : Boltzmann Konstante, T: Temperatur,  $q$ : Ladung.

Diese wurde schließlich durch NERNST in Relation zur Leitfähigkeit  $\sigma$  und zur Ionendichte  $\rho(M^+)$  gesetzt, wodurch die NERNST-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung 2.10) erhalten wird

$$D = \frac{k_B T}{q^2 \rho(M^+)} \cdot \sigma. \quad (2.10)$$

Die Diffusionsgleichung 2.6 kann abhängig von den experimentellen Gegebenheiten unterschiedlich gelöst werden. Im vorliegenden Fall wird als Alkaliionen-Quelle ein thermionischer Emitter verwendet, welcher kontinuierlich Ionen zur Verfügung stellt. Diese unendliche Ionenquelle sorgt dafür, dass die Konzentration der Ionen an der Probenoberfläche stets konstant ist. Als Lösung für diesen Sonderfall kann der Konzentrationsverlauf mit der GAUSSschen Fehlerfunktion beschrieben werden

$$C = C_s \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (2.11)$$

Diese Gleichungen bilden die allgemein gültige Grundlage für Diffusionsprozesse in den unterschiedlichsten Medien. Im Folgenden wird die Diffusion im Festkörper näher betrachtet. Dabei wird zunächst darauf Bezug genommen, welche Arten und Pfade von Diffusion existieren, sodass schließlich intensiv die Diffusion in kristallinen und amorphen Festkörpern behandelt werden kann.

### 2.3.1 Diffusionsmechanismen in Festkörpern

Es existieren verschiedene Mechanismen, mit welchen die Diffusion in Festkörpern, unabhängig ob sie kristallin oder amorph sind, erklärt werden kann. Grundsätzlich kann zwischen drei Mechanismen, welche ihrerseits noch einmal in Sonderfälle unterteilt werden, unterschieden werden: (i) die Zwischengitterdiffusion, (ii) die Leerstellendiffusion und (iii) die kollektive Diffusion. Darüber hinaus gibt es unterschiedliche Diffusionswege, welche in die (i) Volumendiffusion (engl. *bulk diffusion*), (ii) die Korngrenzendiffusion (engl. *grain boundary diffusion* (GBD)) und (iii) die Oberflächendiffusion eingeteilt werden [37,38].

Die Zwischengitterdiffusion ist ein Diffusionsprozess, bei dem Atome Zwischen-gitterplätze einnehmen, welche abhängig von der Geometrie der Elementarzelle Oktaederlücken oder Tetraederlücken sein können [37]. Bei der Leerstellendiffusion ist dagegen ein Punktdefekt im Kristallgitter nötig, in welchen ein Atom thermisch aktiviert springen kann. Der kollektive Diffusionsprozess beschreibt die gleichzeitige Bewegung mehrerer Atome und dient zur Beschreibung der Diffusion in amorphen Festkörpern [37].

Neben der Volumendiffusion, welche für kristalline und amorphe Festkörper in den folgenden Kapiteln näher erläutert wird, findet auch eine Oberflächendiffusion und abhängig von der Existenz von Korngrenzen auch eine Diffusion entlang dieser Korngrenze statt. Vereinfacht handelt es sich bei der Oberflächendiffusion um eine zweidimensionale Bewegung eines an der Oberfläche adsorbierten Teilchens entlang dieser, welche als thermisch aktivierte Sprünge zwischen energetisch günstigen Adsorptionsstellen beschrieben werden kann [99].

Enthält ein Festkörper eine Vielzahl von Kristallen in willkürlicher Orientierung, existieren Grenzflächen an den Berührungspunkten dieser Kristalle. Diese ermöglichen eine Diffusion entlang dieser Korngrenzen, welche zwar deutlich langsamer als die Oberflächendiffusion, jedoch in der Regel um Größenordnungen schneller als die Volumendiffusion ist [37]. Die GBD wird nach HARRISON in die Bereiche A, B und C eingeteilt, mit welchen die Kinetik der Diffusion beschrieben werden kann [100]. Die Diffusion im Typ A-Bereich scheint dabei den FICKschen Gesetzen zu folgen, nämlich dann, wenn die Diffusionslänge  $\sqrt{Dt}$  minimal größer als der Abstand  $d$  zweier Korngrenzen ist. Die Diffusionsfronten der Volumendiffusion

und der Korngrenzendiffusion überlappen. In diesem Fall wird ein effektiver Diffusionskoeffizient erhalten, welcher als Summe aus GBD und Volumendiffusion ausgedrückt wird und einer Gaußfunktion entspricht. Ist dagegen die Diffusionslänge deutlich kleiner als der Abstand zweier Korngrenzen und größer als die Breite  $\delta$  einer Korngrenze, wird von einer Korngrenzendiffusion des Typs B gesprochen. Hier ist das FICKsche Gesetz nicht mehr direkt anwendbar, da die Diffusionsfronten nicht mehr überlappen, die Korngrenzendiffusion deutlich schneller abläuft und einzelne Korngrenzen isoliert sind. In der Typ-B Korngrenzendiffusion ist eine mathematische Beschreibung nach FISHER möglich. Zunächst beschreibt FISHER die Diffusion mit Hilfe der gekoppelten Gleichungen 2.12 und 2.13, welche analytisch durch WHIPPLE und LE CLAIRE (Gleichung 2.14) gelöst wurden [38, 101, 102]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_V \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \text{ mit } |x| > \delta/2, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial c_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \frac{\partial^2 c_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2D_V}{\delta} \left( \frac{\partial c}{\partial c} \right), \quad (2.13)$$

$$\delta D_{GB} = 1.322 \left( \frac{D_V}{t} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{-\partial \log c}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3}. \quad (2.14)$$

Hier stellt  $\delta$  die Breite einer Korngrenze dar, welche in guter Näherung mit 0.5 nm abgeschätzt werden kann [101]. Darüber hinaus müssen die LECLAIRE-Bedingungen für die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  erfüllt sein, wobei  $\beta$  als

$$\beta = \frac{2D_{GB}}{2D_V \sqrt{D_V t}} \quad (2.15)$$

beschrieben wird und in der Regel größer 10 ist. Dagegen ist  $\alpha$  deutlich kleiner (meist kleiner 0.1) und wird mittels Gleichung 2.16 beschrieben

$$\alpha = \frac{\delta}{2\sqrt{D_V t}}. \quad (2.16)$$



Abhängig von den genauen Werten der Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  kann Gleichung 2.14 durch Variation des Vorfaktors 1.322, der Exponenten für  $D$ ,  $t$  und der Exponenten  $1/2$  und  $-5/3$  angepasst werden [101]. Streng genommen gilt Gleichung 2.14 lediglich bei der Selbstdiffusion in Metallen, jedoch konnte auf diese Weise bereits die GBD von Eisen in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.9}$  beschrieben werden [38, 103]. Schließlich liegt bei der Korngrenzendiffusion des Typs C der Fall vor, dass die Volumendiffusion vernachlässigbar ist und nur noch Korngrenzendiffusion vorliegt, welche entweder als Exponentialfunktion oder GAUSSsche Fehlerfunktion beschrieben wird [100].

### 2.3.2 Ionentransport in kristallinen Festkörpern

In Kristallen sind Diffusionsprozesse bereits sehr gut erforscht und werden in der Regel durch die Zwischengitterdiffusion und die dominantere Leerstellendiffusion beschrieben. Wie in Kapitel 2.3.1 kurz erläutert, zeichnet sich die Zwischengitterdiffusion durch thermisch aktivierte Sprünge eines Atoms über die Aktivierungsbarriere  $E_{Akt}$  entlang der Hohlräume<sup>7</sup> eines Kristallgitters aus, ohne dass die Atome des Kristallgitters verschoben werden müssen. Die Sprungrate  $\Gamma$  ergibt sich zu:

$$\Gamma \propto \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_{Akt}}{k_B T}\right), \quad (2.17)$$

mit  $\Gamma_0$ : Debye-Frequenz,  $10^{13}$  Hz [104].

Die Leerstellendiffusion in Kristallen wird maßgeblich dadurch ermöglicht, dass deren Gitter nicht perfekt aufgebaut sind. In Kristallgittern existieren häufig Punktdefekte wie der FRENKEL-Defekt [105] oder auch der SCHOTTKY-Defekt [106], welche die Leerstellen hervorrufen. Auf der einen Seite muss hier berücksichtigt werden, dass Leerstellen zunächst gebildet werden müssen, wofür die entsprechende Bildungsenergie  $E_B$  aufgebracht werden muss. Andererseits muss die Energie  $E_M$  für die Migration aufgebracht werden, sodass sich die Aktivierungsenergie ( $E_{Akt}$ , Gleichung 2.17) für die Leerstellendiffusion als Summe der Energien  $E_B$  und  $E_M$  zusammensetzt [37]. Werden nun zusätzlich die Entropie-Terme für

<sup>7</sup>Die Hohlräumen sind Zwischengitterplätzen in Form von Oktaederlücken oder Tetraederlücken.

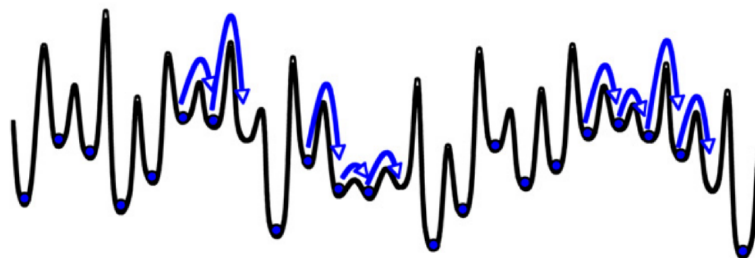
Leerstellenbildung  $S_B$  und Migration  $S_M$  und der Gitterparameter  $a$  berücksichtigt, welche im prä-exponentiellen Faktor  $D_0$  zusammengefasst sind, wird für den Diffusionskoeffizienten die Arrhenius-Gleichung 2.18 gefunden

$$D = \underbrace{fa^2\Gamma_0 \exp\left(\frac{S_B + S_M}{k_B}\right)}_{D_0} \exp\left(-\frac{E_{Akt}}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

mit  $f$ : Temperaturunabhängige Menge [38].

### 2.3.3 Ionentransport in amorphen Festkörpern

Im direkten Vergleich zur Diffusion im kristallinen Festkörper, welche bereits sehr gut verstanden ist, gilt die Diffusion von Ionen in amorphen Festkörpern als noch nicht vollständig aufgeklärt. Eine große Herausforderung stellt die Tatsache dar, dass Gläser im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern kein regelmäßiges Kristallgitter, also keine Fernordnung, sondern lediglich eine Nahordnung besitzen. Durch das Fehlen der Fernordnung bildet sich eine gleichermaßen ungeordnete Potentiallandschaft (Abbildung 2.6) aus, entlang derer sich ein Ion bewegen kann [19].



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung einer Potentiallandschaft in einem amorphen System. Ionen bewegen sich von Potentialmulde zu Potentialmulde fort und müssen dadurch eine entsprechende Potentialbarriere thermisch aktiviert überwinden (s. blaue Pfeile) [19]. © IOP Publishing. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung. Alle Rechte vorbehalten.

Aufgrund des thermisch aktivierten Überwindens einer Potentialbarriere (engl. *thermally activated hopping*), wird auch bei den meisten Modellen zur Beschreibung der Ionenbewegung in amorphen Festkörpern ein Arrhenius-Verhalten angenommen. Der Diffusionskoeffizient in amorphen Festkörpern wird in der Folge häufig mit Hilfe einer Arrhenius-Gleichung 2.19 beschrieben, wie es auch bei der Diffusion in Kristallen der Fall ist

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{E_{Akt}}{k_B T} \right). \quad (2.19)$$

Durch die NERNST-EINSTEIN-Beziehung 2.10 lässt sich nach Gleichung 2.19 die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  ebenfalls mit einem Arrhenius-Verhalten ausdrücken

$$\sigma_{spez} = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp \left( \frac{E_{Akt}}{k_B T} \right) \quad (2.20)$$

mit  $\sigma_0$ :  $\frac{D_0 q^2 \rho(M^+)}{k_B}$ ,  $\sigma_{spez}$ :  $\sigma \cdot \frac{d}{A}$ , d: Dicke der Probe, A: Fläche der Probe.

Da der Ionentransport in amorphen Festkörpern noch nicht vollständig aufgeklärt ist, werden fortlaufend Modelle entwickelt, mit denen die ablaufenden Prozesse beschrieben werden können. Eines der jüngsten Modelle ist das *dynamic structure model* (DSM) [22]. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass beim Herstellungsprozess eines Glases die mobilen Ionen energetisch günstige Plätze generieren und besetzen [107]. Thermisch aktiviert kann ein Ion einen Platz verlassen und in einen nächst günstigen Platz springen. Am Beispiel eines Materials mit den Ionen A und B bilden sich A- und B-Leerstellen (nachfolgend auch als  $\bar{A}$ -Platz, bzw.  $\bar{B}$ -Platz bezeichnet) aus, welche die gleiche Koordination im Glasnetzwerk haben, wie ihre entsprechenden Ionen. Verlässt nun Ion A den  $\bar{A}$ -Platz, relaxiert die Kationenleerstelle  $\bar{A}$  durch Reorganisation des Glasnetzwerkes in einen unbestimmten  $\bar{C}$ -Platz innerhalb eines Zeitintervalls  $\tau_{\bar{A}\bar{C}}$ . Dieser  $\bar{C}$ -Platz kann sodann durch das gleiche Ion A (oder auch ein anderes Ion) wieder besetzt werden, wodurch  $\bar{C}$  zurück in den  $\bar{A}$ -Platz oder in einen für andere Ionen günstigen Platz relaxiert. Bewegen sich die beiden Ionenspezies gleichzeitig in Form einer kollektiven Diffusion, können drei unterschiedliche

Sprünge, nachfolgend beispielhaft für A gezeigt, ablaufen: (i) schnelle Sprünge von A-Ionen in  $\bar{A}$ -Plätze, (ii) ein A-Ion springt in einen völlig relaxierten  $\bar{C}$ -Platz, wobei eine bestimmte Energie und Zeit benötigt werden und (iii) A springt relativ schnell in einen  $\bar{B}$ -Platz, da sich die Plätze bei der Konversion in einen neuen Platz an die vorangegangenen Okkupanten erinnern (engl.: *site memory effect*) können. Mit dieser Modellvorstellung kann unter anderem begründet werden, dass die Leitfähigkeit in Abhängigkeit zur Konzentration mobiler Ionen einem Potenzgesetz folgt. Je mehr A-Ionen vorhanden sind, desto höher ist auch die Anzahl an  $\bar{A}$ -Plätzen, sodass vorwiegend schnelle  $A \rightarrow \bar{A}$ -Sprünge stattfinden. Verringert sich die Konzentration der A-Ionen, sind nur noch vereinzelt Bereiche mit  $\bar{A}$ -Plätzen im Material vorhanden. Konsequenterweise müssen Bereiche mit vorwiegend  $\bar{C}$ -Plätzen passiert werden, was durch eine geringere Sprungwahrscheinlichkeit gekennzeichnet ist. Durch diese geringe Sprungwahrscheinlichkeit sinkt die Leitfähigkeit und damit auch die Diffusion der Ionen im amorphen Festkörper.

Darüber hinaus bietet das DSM einen Erklärungsansatz für den Mischalkaliefekt (MAE) (s. Kapitel 2.1.1), welcher sich bekanntermaßen in einem Minimum der Leitfähigkeit äußert, wenn der Anteil der unterschiedlichen Alkaliionen in etwa gleich ist. Hierfür wurden die Diffusionspfade eines Ein-Alkaliionen-Glassystems (mit  $\bar{A}$ -Plätzen oder  $\bar{B}$ -Plätzen) und eines Zwei-Alkaliionen-Glassystems mit exakt gleicher Gesamtkonzentration der Alkaliionen A und B betrachtet [22]. Dort zeigte sich, dass im Falle des Ein-Alkaliionen-Systems große Cluster an  $\bar{A}$ -Plätzen und somit eine große Anzahl an möglichen Diffusionspfaden bestehen. Im Zwei-Alkaliionen-System mit gleicher Gesamtkonzentration der Alkaliionen, wurde gezeigt, dass die Diffusionspfade „aufgebrochen“ sind und nur noch vereinzelt Inseln an  $\bar{A}$ - und  $\bar{B}$ -Plätzen existieren [22]. Als Folge sinkt der Diffusionskoeffizient einer Ionenspezies deutlich, wenn es sukzessive durch ein anderes Ion ausgetauscht wird. Abhängig von der Ionenspezies sinkt zudem der Diffusionskoeffizient unterschiedlich stark, da die Sprungraten für einen  $A \rightarrow \bar{B}$ - und  $B \rightarrow \bar{A}$ -Sprung, aufgrund der verschiedenen Relaxationszeiten  $\tau_{\bar{A}\bar{B}}$  und  $\tau_{\bar{B}\bar{A}}$ , unterschiedlich sind.

Wie oben gezeigt wurde, muss ein Ion Energie aufbringen, um einen Platzwechsel durchführen zu können. Diese Energie wird maßgeblich durch zwei Terme

bestimmt. Nach ANDERSON und STUART können diese Energieterme anhand der Struktur des Glases ermittelt werden [108]. Ausgehend von der Annahme, dass Alkaliionen als Netzwerkandler an NBOs koordinieren, muss zunächst die Energie  $E_B$  aufgebracht werden, um das Netzwerkandler-Ion von dem NBO zu trennen. Bewegt sich dieses Ion nun durch das Glasnetzwerk, muss das letztgenannte deformiert und geweitet werden, sodass die Zwischenräume des Netzwerkes mindestens so groß werden, dass das sich bewegende Ion ungehindert passieren kann. Hierfür muss eine Netzwerk-Dehnungsenergie  $E_D$  aufgebracht werden. Schließlich kann die Aktivierungsenergie des Ionentransportes als Summe der beiden Energieterme angesehen werden

$$E_{Akt} = \underbrace{\frac{\beta z z_0 e^2}{\gamma(r + r_O)}}_{E_B} + \underbrace{4\pi G r_D (r - r_D)}_{E_D}. \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt der erste Term das Trennen des Netzwerkwandlers vom nicht-verbrückenden Sauerstoff, welcher durch die Valenzen des Ionenpaars  $z$  und  $z_0$ , die Elementarladung  $e$ , den Verschiebungsfaktor  $\beta$ , dem Kovalenz-Parameter  $\gamma$  und die Radien des sich bewegenden Ions  $r$  und des Sauerstoff-Ions  $r_O$  dargestellt ist. Der zweite Term ist abhängig vom Schermodul  $G$  und dem Radius der Zwischenräume  $r_D$  und beschreibt schließlich die Netzwerk-Dehnungsenergie.

## 2.4 Interphasenbildung zwischen Elektrolyt und Elektrode

Die Interphasenbildung stellt derzeit eine der größten Herausforderungen in der Batterietechnik dar, da Interphasen die Leistung eines Batterie-Systems deutlich beeinflussen können und sie derzeit die am wenigsten verstandene Komponente eines Batterie-Systems sind [109]. Historisch gewachsen ist der Begriff der Festkörperelektrolyt-Interphase (engl. *solid electrolyte interphase* (SEI)) bei Lithiumionen-Sekundärbatterien (LIB), welche in der Regel flüssige Elektrolyte enthalten [109, 110]. Die Bildung einer Interphase wurde mittlerweile auch in anderen Systemen, beispielsweise in Natrium-Batterien und in Systemen mit

Festkörperelektrolyten beobachtet, sodass der Begriff der SEI nicht mehr einzig für Lithiumionen-Sekundärbatterien reserviert ist [111–115]. In Batterien (hier am Beispiel der LIB mit Graphit-Anode) wird der Ladevorgang durch Anlegen einer Ladespannung ausgelöst, sodass Lithiumionen von der positiven Elektrode durch den Elektrolyten in Richtung der negativen Elektrode wandern und in diese interkalieren. Beim Entladevorgang gibt die  $\text{Li}_x\text{C}_n$  Interkalationsverbindung Elektronen ab und Lithiumionen wandern zurück zur positiven Elektrode. Während des ersten Lade-Entlade-Zyklus wird aufgrund von Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten an der Elektrolyt-Graphit-Grenzschicht die SEI, in manchen Fällen sogar unmittelbar nachdem Elektrolyt und Elektrode in Kontakt kommen, gebildet [110, 116]. Die Zersetzungsprodukte können sowohl organischer, als auch anorganischer Natur sein und hängen stark von Faktoren ab, wie dem Kohlenstoff-Typ der Anode, deren Vorbehandlung, dem Elektrolyten oder auch der Art des Alkaliions, sodass eine allgemeine Beschreibung der SEI nicht möglich ist [117]. Die SEI kann sowohl Vor- als auch Nachteile haben. Zunächst verhindert die SEI, dass der Elektrolyt weiter zersetzt wird und hat somit eine schützende Wirkung [109, 110]. Zudem hat die SEI eine blockierende Wirkung für Elektronen, lediglich Lithium kann durch sie hindurch wandern und sie verhindert die Exfoliation des Graphits. Durch die Existenz der SEI wird aber auch die Lithium-Diffusion verlangsamt und dadurch, dass sich Lithium in der SEI ansammelt, erleidet eine Batterie einen irreversiblen Kapazitätsverlust, wodurch sie weniger Leistung erbringt [96].

Festkörperelektrolyt-Interphasen werden nicht nur an der Graphit-Anode, sondern auch an der Kathode beobachtet. Im Unterschied zur Graphit-Anode, die in der Regel nach dem ersten Lade-Entladezyklus komplett von der SEI-Schicht bedeckt wird, kann am Beispiel einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode beobachtet werden, dass diese nicht passiviert wird [118]. Weiterhin wird festgestellt, dass die SEI an der Graphit-Anode durch die Lagerung bei erhöhten Temperaturen aufbricht, während sich an der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode weiteres Elektrodenmaterial abscheidet. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften von der Anoden-Elektrolyt-Grenzschicht und der Kathoden-Elektrolyt-Grenzschicht wurde für die letztgenannte der Begriff der *solid permeable interface* (SPI) eingeführt [118, 119].

## 3 Messmethoden

Ziel dieser Arbeit ist es, die Ionendynamik in Festkörperelektrolyten zu untersuchen. Um diese Eigenschaften, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit und die Diffusion von Alkaliionen zusammen mit anderen Materialeigenschaften, wie die Dichte der hier untersuchten Materialien näher einordnen zu können, wurden diese mittels Bombardement Induzierten Ionentransportes (BIIT), Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight secondary ion mass spectrometry* (ToF-SIMS)) zusammen mit der Pyknometrie, der Profilometrie und der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry* (DSC)) untersucht. Diese Methoden werden im folgenden Abschnitt kurz dargestellt. Dabei stehen die Methoden des BIIT (Kapitel 3.1) und der ToF-SIMS (Kapitel 3.2) im Mittelpunkt dieser Arbeit.

### 3.1 Bombardement Induzierter Ionentransport (BIIT)

Der BIIT ist eine Methode, um die Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergie des Ionentransportes in einem Festkörperelektrolyten zu bestimmen. Die Methode wurde 2010 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. K.-M. Weitzel an der Philipps-Universität Marburg entwickelt und seitdem stetig verbessert und erweitert [120–122]. Mit dieser Methode konnten nunmehr die Leitfähigkeit, der Diffusionskoeffizient oder die Aktivierungsenergie des Ionentransportes in Borosilikatgläsern [121, 123], in Phosphatgläsern [124, 125], in PPX-Filmen [126] oder in Polyelektrolytmembranen [127, 128] teils in Verbindung mit numerischen Simulationen [129, 130] ermittelt werden. Darüber hinaus wird der Bombardement Induzierte Ionentransport in der Art weiterentwickelt, dass zusätzlich zur

ionischen Leitfähigkeit auch die elektronische Leitfähigkeit mit einem niederenergetischen Elektronen-Bombardement untersucht werden kann, sodass schließlich die Beiträge der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit mittels einer Messung herausgefunden werden können [131]. Die Schlüsselemente des Bombardement Induzierten Ionentransportes bestehen aus:

- Ionenerzeugung mittels thermionischer Emission
- lediglich eine Kontaktelektrode
  - Messung dünner, brüchiger Proben möglich
  - Erforschung von Elektrolyt/Elektroden-Grenzschichten
  - Interphasenbildung
- Messung der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie
  - sehr gute Übereinstimmung mit Impedanzspektroskopie
- Erzeugung von Konzentrationsprofilen
  - Auswertung mittels ToF-SIMS
  - Numerische Simulationen auf Basis der NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichung
  - Zugang zu konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten

In den folgenden Abschnitten wird daher zunächst das Prinzip zur thermionischen Emission erläutert, woraufhin vollumfänglich der Bombardement Induzierte Ionentransport - Prinzip, Aufbau und Messmodi - zusammen mit den numerischen Simulationen auf Basis der gekoppelten NERNST-PLANCK-POISSON-Gleichung aufgearbeitet werden.



#### 3.1.1 Grundprinzipien

##### **Ionenerzeugung mittels thermionischer Emission**

Seitdem Ende des 19. Jahrhunderts die thermionische Emission zunächst für Elektronen entdeckt und bewiesen wurde [132, 133], konnte sie bereits kurze Zeit später mathematisch beschrieben werden, wofür O. W. RICHARDSON im Jahr 1928 den Nobelpreis verliehen bekam [134]. In diesem Werk wurde die Abhängigkeit der Ionenstromdichte  $J$  zur Temperatur  $T$  entsprechend Gleichung 3.1 beschrieben, deren Gültigkeit durch S. DUSHMANN auch für die Emission von Ionen gezeigt wurde [135, 136]

$$J = A_R T^2 \exp \left\{ -\frac{\Phi}{k_B T} \right\}, \quad (3.1)$$

mit  $A_R$  = Richardson-Konstante,  $\Phi$  = Austrittsarbeit,  $k_B$  = Boltzmann-Konstante.

Zwar ist bis heute die Emission von Elektronen und Ionen noch nicht vollständig aufgeklärt, jedoch konnte bereits eine Vielzahl verschiedener Materialien als Ionenemitter identifiziert werden, sodass Randbedingungen für das Material aufgestellt werden konnten, die für die thermionische Emission notwendig sind. Zu diesen Randbedingungen gehört, dass das Material (i) eine übergeordnete ionische Struktur hat, in der (ii) die zu emittierenden Ionen nur schwach gebunden sein dürfen [137]. Dies wird unter anderem auch durch Gerüstsilikate mit der Zusammensetzung  $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_4$  ( $M = Li, Na, K, Cs$ ) erreicht [138, 139]. Die Erforschung der thermionischen Emission aus diesen Alkali-Alumosilikaten und die Zusammenhänge mit der Struktur sind Gegenstand der aktuellen Forschung der Arbeitsgruppe Weitzel im Projekt „Thermionische Emission“ [140], welche sich auf Leucit-artige Materialien mit der Zusammensetzung  $MRX_2O_6$  (mit  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ;  $R = B, Al, Ga, Fe$ ;  $X = Si, Ge$ ) konzentriert. Diese Materialien eignen sich im Besonderen zur thermionischen Emission, da sie eine anionische Überstruktur, bestehend aus eckenverknüpften  $RO_4^-$ - und  $XO_4^-$ -Tetraedern, haben. Bei Leucit ( $KAlSi_2O_6$ ) bilden sich zum Beispiel Ionenkanäle aus, innerhalb derer das entsprechende Alkaliion nur sehr schwach gebunden ist. Die oben beschriebenen Voraussetzungen zur thermionischen Emission sind somit geschaffen.

#### Bombardement Induzierter Ionentransport

Mittels eines Systems aus elektrostatischen Linsen werden die thermionisch erzeugten Ionen in Richtung der Probe beschleunigt und geführt. Dabei wird mit der ersten Linse, der Repellerlinse, die kinetische Energie  $E_{Kin}$  der Ionen entsprechend Gleichung 3.2 definiert

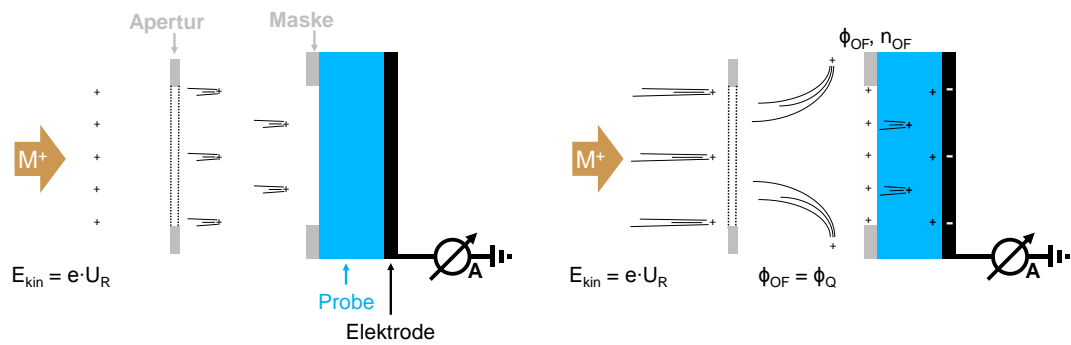
$$E_{Kin} = \frac{1}{2}mv^2 = q \cdot U_R. \quad (3.2)$$

Dazu wird an der ersten Linse die Beschleunigungsspannung  $U_R$  angelegt, wodurch Ionen der Masse  $m$  und der Ladung  $q$  auf die Geschwindigkeit  $v$  beschleunigt werden. Die Spannung der zweiten Linse wird in dem Maße variiert, sodass das Feld vor dem Emitter stets -2 kV/cm beträgt. Daraufhin werden die Ionen mit einem System aus drei Flugrohren in Richtung der Probe geführt und fokussiert. Die Ionen passieren schließlich eine geerdete Apertur und erreichen dann die Probe. Durch sukzessives Steigern der Beschleunigungsspannung wird erreicht, dass keine Ionen direkt in die Probe implantiert werden. Zunächst ist die kinetische Energie der Ionen gerade so hoch, dass sie die Probe erreichen und sich sanft an der Oberfläche anlagern (Abbildung 3.1(a)). Auf diese Weise wird die Oberfläche der Probe aufgeladen und es bildet sich ein elektrisches Oberflächenpotential  $\phi_{OF}$  aus, welches maximal dem Wert des Quellpotentials  $\phi_Q$  entspricht. Das Quellpotential entspricht dabei näherungsweise der Repeller-Spannung  $U_R$ . Im Detail sind Abweichungen durch die BOLTZMANN-verteilte thermische Energie der Ionen, inhomogene Potentialverteilungen am Repeller, Stöße mit anderen Atomen/Molekülen im Verlauf der Flugstrecke oder auch durch die aufgebrachte Austrittsarbeit der Ionen, um das Emittermaterial zu verlassen, möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird angenommen, dass der Beitrag dieser Abweichungen aufgrund der Geringfügigkeit<sup>1</sup> vernachlässigt werden kann. Die emittierten Ionen können sich dabei so lange an die Oberfläche anlagern, bis der Zustand  $\phi_{OF} = \phi_Q$  erreicht ist, bei dem weitere Ionen abgelenkt werden (Abbildung 3.1(b)). Durch Erhöhen der kinetischen Energie der Ionen, respektive des Quellpotentials, können wieder die emittierten Ionen die Probenoberfläche erreichen. Dabei werden sie aufgrund coulombscher Abstoßung von den bereits

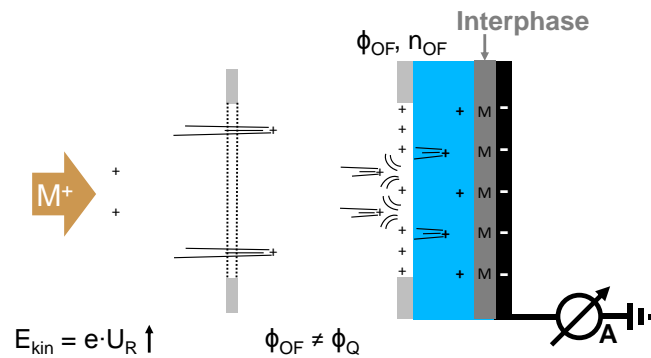
---

<sup>1</sup>Bei Raumtemperatur beträgt die kinetische Energie der Ionen beispielsweise etwa 25 meV.

### 3.1 Bombardement Induzierter Ionentransport (BIIT)



- (a) Beschleunigung der Ionen und Erreichen (b) Vollständig aufgeladene Oberfläche der Probe.



- (c) Erhöhung der kinetischen Energie der Ionen.

**Abbildung 3.1:** Prinzip des BIIT: (a) Ionen werden in Richtung der Probe beschleunigt und sanft adsorbiert, bis (b) die Oberfläche voll aufgeladen ist und weitere Ionen abgelenkt werden. Ein Ionentransport findet entlang eines Konzentrations- und Potentialgradienten statt. An der Elektrode werden Ionen neutralisiert. (c) Durch Erhöhen der kinetischen Energie erreichen Ionen wieder die Oberfläche, werden aber durch bereits adsorbierte Ionen aufgrund der Coulombwechselwirkungen abgebremst, sodass sie ebenso sanft an der Oberfläche adsorbiert werden.  $M^+$ -Ionen werden als + dargestellt.

an der Oberfläche adsorbierten Ionen abgebremst, sodass auch diese Ionen sanft auf der Oberfläche adsorbiert werden (Abbildung 3.1(c)). Die Probe ist auf einer geerdeten Elektrode aufgebracht. Aufgrund des durch die adsorbierten Ionen entstandenen Oberflächenpotentials bildet sich ein nahezu linearer Potentialgradient und ein Konzentrationsgradient durch die Probe aus, entlang dessen die Ionen zur Rückseitenelektrode transportiert werden. Sobald die Ionen die Elektrode erreicht haben, werden sie neutralisiert und es kann ein Neutralisationsstrom  $I_{back}$  gemessen werden.

Wie zuvor erwähnt, bildet sich ein Potentialgradient zwischen aufgeladener Probenoberfläche und geerdeter Rückseite aus. Aufgrund der hohen Anzahl an beweglichen Ladungsträgern ist dieser annähernd linear, sodass für die Probe ein ohmsches Verhalten angenommen werden kann. Mithin ergibt sich die Leitfähigkeit  $\sigma$  aus dem Quotienten des gemessenen Neutralisationsstromes und der angelegten Beschleunigungsspannung

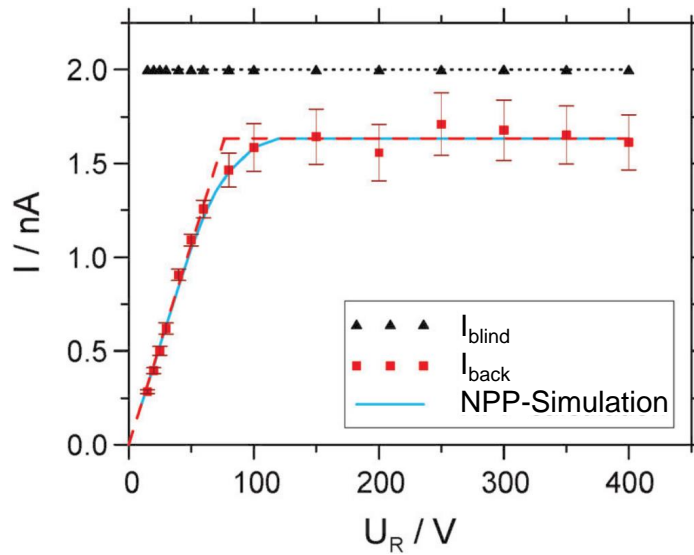
$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{I_{back}}{U_R}. \quad (3.3)$$

Um eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen gewährleisten zu können, muss schließlich die bombardierte Fläche  $A$  und die Probendicke  $d$  berücksichtigt werden, sodass die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  ermittelt werden kann

$$\sigma_{spez} = \frac{I_{back}}{U_R} \cdot \frac{d}{A}. \quad (3.4)$$

Aufgrund des ohmschen Verhaltens kann also ein linearer Anstieg des gemessenen Rückseitenstromes als Funktion der Beschleunigungsspannung erwartet werden. Jedoch wurde dies in früheren Arbeiten nur für einen bestimmten Spannungsbereich beobachtet, wie in Abbildung 3.2 ersichtlich ist [123].

Hier muss beachtet werden, dass der gemessene Rückseitenstrom neben der Beschleunigungsspannung und der Leitfähigkeit des Materials auch abhängig davon ist, welcher Ionenstrom durch den thermionischen Emitter zur Verfügung gestellt wird. Wird durch diesen ein nur geringer Ionenstrom erzeugt, kann die Strom-Spannungs-Kurve in drei charakteristische Bereiche eingeteilt werden. Zunächst in den linearen Bereich, in dem der erzeugte Ionenstrom gerade so hoch ist, dass



**Abbildung 3.2:** Verlauf des Rückseitenstroms als Funktion der Beschleunigungsspannung während eines BIIT-Experimentes. Adaptiert nach Ref. [123] mit Erlaubnis der PCCP Owner Society.

der gemessene Rückseitenstrom lediglich von der kinetischen Energie der Ionen und der Leitfähigkeit des Glases abhängt. In den nächst folgenden Übergangs- und Sättigungsbereichen wird dagegen der Rückseitenstrom durch den zur Verfügung gestellten Ionenstrom limitiert, wobei der Übergangsbereich durch eine Inhomogenität des Ionenstrahls hervorgerufen wird. Durch diese Inhomogenität existieren Bereiche auf der Probenoberfläche, welche mit einer großen Anzahl an Ionen versorgt sind und wiederum Bereiche, welche kaum mit Ionen versorgt werden. Im ersten Fall ist der gemessene Strom durch die Probe durch das ohmsche Verhalten dieser bestimmt und im letztgenannten Fall durch die zur Verfügung stehenden Ionen limitiert. Schließlich ist im Sättigungsbereich der Ionenstrom in der Gesamtheit so gering, dass Ionen schneller durch das Material transportiert werden, als sie an der Oberfläche nachgeliefert werden können. Dabei ist der resultierende Sättigungsstrom aufgrund von Streuung und Reflexion der Ionen an der Oberfläche geringer als der zur Verfügung gestellte Ionenstrom [123].

### 3.1.2 Numerische Simulation auf Basis der gekoppelten Nernst-Planck-Poisson-Gleichung

Die Diffusion als Materietransport in einem Festkörper, welche zum Beispiel abhängig von Potentialbarrieren oder auch von der Leitfähigkeit sein kann, wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.3 behandelt. Die Diffusion, genauer gesagt die Ionenflussdichte  $\vec{J}_v$  des Ions  $v$  von geladenen Teilchen, welche als Punktladung verstanden werden, wird mathematisch durch die NERNST-PLANCK-Gleichung 3.5 ausgedrückt,

$$\vec{J}_v = -D \left( \vec{\nabla} n + n \vec{\nabla} \phi \frac{Ze}{k_B T} \right), \quad (3.5)$$

welche den Beitrag des Konzentrationsgradienten  $\vec{\nabla} n$  und des Potentialgradienten  $\vec{\nabla} \phi$  (multipliziert mit der Ladung  $Ze$  der Teilchen über  $k_B T$ ) zur Ionenflussdichte berücksichtigt [141–144]. Es wird angenommen, dass die Teilchen dabei keine Reaktion mit dem Substrat eingehen. Durch das Einbringen neuer geladener Teilchen in das Material und den Transport dieser Teilchen ändert sich das elektrische Potential selbstkonsistent zur entsprechenden Ionendichte. Dies wird durch die POISSON-Gleichung 3.6

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot (\epsilon(\vec{r}) \vec{\nabla} \phi) = -eZ(n - n_{bg}), \quad (3.6)$$

$\epsilon_0$ : Permittivität des Vakuums  $\epsilon(\vec{r})$ : dielektrische Funktion  $n$ : Gesamtionendichte  $n_{bg}$ : ursprünglich enthaltene Ionendichte im System vor dem Bombardement,

dargestellt [145]. Die NERNST-PLANCK-Gleichung gekoppelt mit der POISSON-Gleichung beschreibt also den ortsabhängigen Teilchenfluss im Hinblick auf sowohl den Konzentrationsgradienten als auch den Potentialgradienten und die Änderung des elektrischen Feldes aufgrund der eingebrachten und transportierten Ladung. Die Zeitabhängigkeit geht schließlich über das zweite FICK'sche Gesetz ein

$$\frac{\partial n_v}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_v. \quad (3.7)$$

Damit Gleichung 3.5 bis Gleichung 3.7 numerisch für eine reale Probe gelöst werden können, müssen diverse Vereinfachungen vorgenommen werden. Der

Argumentation in Ref. [120] folgend, kann zunächst die Winkelabhängigkeit des Ionentransports vernachlässigt werden, sofern gilt, dass der radialsymmetrische Ionentahl homogen ist und senkrecht auf die isotrope Probe auftrifft. Wird zusätzlich angenommen, dass die Fläche der Probe deutlich größer ist als die Dicke der selbigen, kann ebenso radialer Transport vernachlässigt werden, sodass lediglich der Transport in  $z$ -Richtung betrachtet wird. Zuletzt wird die Probe in einzelne Volumenelemente  $\alpha$  unterteilt, wobei diese von der Oberfläche aus in Richtung des Ionentransports entlang der  $z$ -Achse zunächst stets größer werden, bis die größten Volumenelemente im Bulk erreicht sind. Sodann werden die Volumenelemente in Richtung der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht wieder kleiner werden. Jedem Volumenelement wird darüber hinaus eine Ionendichte  $n_\alpha$  und ein Potential  $\phi_\alpha$  zugeordnet, welche jeweils von den benachbarten Volumenelementen  $\alpha + 1$  oder  $\alpha - 1$  beeinflusst werden. Durch die weitere Annahme, dass elektronischer Transport vernachlässigt werden kann, werden Gleichung 3.5-3.7 zu

$$J_{\alpha,\alpha+1} = -D_\alpha \left( \frac{n_{\alpha+1} - n_\alpha}{\Delta z_{\alpha,\alpha+1}} + \frac{n_\alpha \Delta z_{\alpha+1} + n_{\alpha+1} \Delta z_\alpha}{2\Delta z_{\alpha,\alpha+1}} \cdot \frac{\phi_{\alpha+1} - \phi_\alpha}{\Delta z_{\alpha,\alpha+1}} \cdot \frac{Ze}{kT} \right), \quad (3.8)$$

$$\phi_\alpha = \frac{Ze(n_\alpha - n_{bg})\Delta z_{\alpha+1}\Delta z_\alpha\Delta z_{\alpha-1} + \epsilon_0\epsilon_r(\Delta z_{\alpha+1}\phi_{\alpha+1} + \Delta z_{\alpha-1}\phi_{\alpha-1})}{\epsilon_0\epsilon_r(\Delta z_{\alpha-1} + \Delta z_{\alpha+1})}, \quad (3.9)$$

$$\frac{dn_\alpha(t)}{dt} = \frac{J_{\alpha+1} - J_{\alpha-1}}{\Delta z_\alpha}, \quad (3.10)$$

umgeformt [120]. Jedoch stellt das Selbstkonsistenz-Problem der POISSON-Gleichung weiterhin eine große Herausforderung dar, denn das Potential hängt nicht nur von der Ionendichte eines Volumenelements ab, sondern auch von den Potentialen der umgebenden Volumenelemente. Dies kann mit Hilfe einer iterativen Berechnung gelöst werden. Sobald die Ionendichte modifiziert wird, wird das Potential des aktuellen Volumenelements unter Zuhilfenahme der vorangegangenen Potentialcharakteristik als Eingangsvoraussetzung neu berechnet. Die Iteration wird schließlich so lange durchgeführt bis das Potential gegen einen Wert

konvergiert, welcher selbstkonsistent der aktuellen Ionenverteilung entspricht. Neben den bereits getroffenen Annahmen müssen zusätzlich die nachfolgenden Randbedingungen gelten, um die Gleichungen 3.8-3.10 lösen zu können. Zunächst muss ein ausreichend hoher Ionenstrom mit einer kinetischen Energie, definiert durch die Beschleunigungsspannung, vorhanden sein. Weiterhin wird durch die geerdete Rückseitenelektrode angenommen, dass das Potential am Ende des letzten Volumenelements gleich Null,  $\phi_{\alpha, N_z} = 0$  ist und Ionen an dieser Stelle neutralisiert werden. Ein ausreichend hoher Ionenstrom sorgt schließlich dafür, dass sich ein maximales Oberflächenpotential  $\phi_{surf}^{max}$  entsprechend des Quellpotentials und damit näherungsweise der Beschleunigungsspannung  $U_R$  ausbildet. Die maximal mögliche Ionenflussdichte durch die Probe  $J_{Probe}^{max}$  kann proportional zur Beschleunigungsspannung mittels Gleichung 3.11 beschrieben werden

$$J_{Probe}^{max} = \frac{U_R}{ZeAR}. \quad (3.11)$$

Sofern der zur Verfügung gestellte Strom  $J_{blind}$  größer als die maximal mögliche Ionenflussdichte innerhalb der Probe ist, wird deutlich, dass der Rückseitenstrom nur noch von der Beschleunigungsspannung und den Materialeigenschaften der Probe abhängt. Folglich werden Messungen beim maximal möglichen Rückseitenstrom durchgeführt, um die Eigenschaften  $\sigma_{Spez}$  und  $E_{Akt}$  der Probe zu ermitteln.

#### 3.1.3 Aufbau

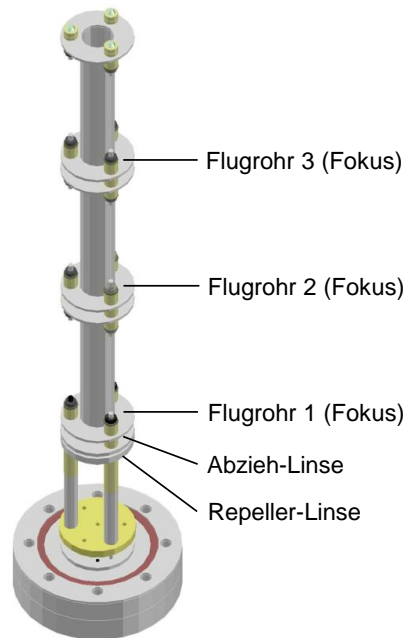
Grundlegend besteht der Aufbau eines BIIT-Experimentes aus drei Teilen: der Ionenerzeugung, der Ionenführung und der Probenhalterung. Damit die thermionisch erzeugten Alkaliionen die Probe erreichen können, muss zunächst ein Vakuum in der Größenordnung  $10^{-6}$  mbar erreicht sein. In diesem Fall ist die mittlere freie Weglänge<sup>2</sup> ausreichend groß, damit die Alkaliionen stoßfrei die Probe erreichen. Da die Emission eine Temperaturabhängigkeit zeigt (vgl. Gleichung 3.1), wird das Emittiermaterial durch eine Widerstandsheizung auf Temperaturen im Bereich von 800 - 1000 °C erhitzt.

---

<sup>2</sup>Am Beispiel eines Stickstoffmoleküls bei 0 °C steigt die mittlere freie Weglänge bei Atmosphärendruck  $\bar{\lambda} = 5.9 \cdot 10^{-8}$  m auf  $\bar{\lambda} = 59.0$  m bei einem Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar [146].



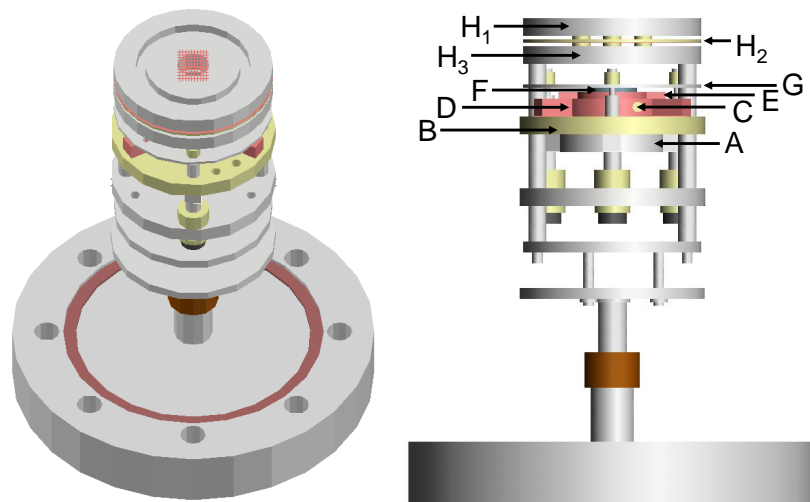
In Abbildung 3.3 ist der verwendete Aufbau der elektrostatischen Linsen dargestellt. Dabei handelt es sich bei der Repeller-Linse und der Abzieh-Linse



**Abbildung 3.3:** Verwendetes System aus elektrostatischen Linsen zur Beschleunigung, Führung und Fokussierung der Ionen nach [147].

um planare Linsen und bei den zur Fokussierung verwendeten Bauteilen um Flugrohre. Die Repeller-Linse befindet sich auf der gleichen Höhe wie das Emittiermaterial und es werden an die Repeller-Linse Spannungen in einem Bereich von 10 V bis 200 V angelegt. Die Spannung an der Abzieh-Linse wird abhängig von der Beschleunigungsspannung im Bereich von -1800 V bis -1990 V variiert, um das bereits erwähnte abziehende Feld von -2 kV/cm einzustellen. Mit den nachfolgenden drei Flugrohren werden die beschleunigten Ionen in Richtung der Probe geführt und es wird eine Fokussierung vorgenommen. Hierzu wird am ersten Flugrohr, welches auf dem gleichen Potential ist wie das dritte Flugrohr, eine negative Spannung im Bereich von 0 V bis -800 V angelegt. Um den Ionenstrahl vor der Probe abzulenken, kann zudem eine positive Spannung im Bereich von 0 V bis 200 V angelegt werden. Das mittlere Flugrohr befindet sich auf dem gleichen Potential wie die Abzieh-Linse.

Bevor die Ionen die Probe erreichen, passieren sie ein System aus drei elektrostatischen Linsen (s. Abbildung 3.4(b),  $H_1 - H_3$ ), welche insgesamt als Apertur bezeichnet werden. Die mittlere Linse ( $H_2$ ) besteht aus Platinenmaterial<sup>3</sup> und wird zur Strommessung verwendet. Dabei ist ein 95%-Transmissionsnetz an der der Probe zugewandten Seite angebracht, sodass der Ionenstrom, welcher die Linsenöffnung passiert, mittels Transimpedanzverstärker und A/D-Wandler computerbasiert verarbeitet werden kann. Durch die beiden äußeren Linsen (s. Abbildung 3.4(a)), welche ebenfalls mit 95%-Transmissionsnetzen versehen sind, wird ein homogenes Feld zum Detektor erzeugt und es werden Durchbrüche des elektrischen Feldes vermieden. Weiterhin führt die vor der Probe (F) befindliche Linse ( $H_3$ ) dazu, dass das Feld zwischen Apertur und Probe wohldefiniert ist.



(a) Geneigte Draufsicht auf den (b) Seitenansicht des Probenhalters.  
Probenhalter.

**Abbildung 3.4:** 3-Dimensionales Modell des Probenhalters aus zwei verschiedenen Perspektiven. Modifiziert nach Ref. [148].

Die Probe ist mit dem Probenhalter (Abbildung 3.4) fest verbunden. Dieser besteht aus mehreren Elementen, die nachfolgend erläutert werden. Zunächst ist das

<sup>3</sup>Das Platinenmaterial besteht im Detail aus einem isolierenden Epoxyd (FR4, *Bungard Elektronik GmbH & Co. KG*) mit einer Stärke von 0.5 mm, welches beidseitig mit 35  $\mu\text{m}$  Kupfer beschichtet ist.

Heizelement (A) zu erwähnen, das auf dem Prinzip einer Widerstandsheizung basiert. Dieses ist unmittelbar mit einer Keramikplatte (B) verbunden, welche zwei Funktionen hat. Einerseits soll durch die Keramikplatte ein elektrischer Kontakt zwischen Heizelement und Stromerfassung vermieden werden und andererseits wird durch eine hohe Wärmekapazität und schlechten Wärmeleitung erreicht, dass eine konstante Proben temperatur eingestellt werden kann. Der darauf montierte Kupferblock (D) dient zur Aufnahme der austauschbaren Elektrode (E) inklusive der Probe. Zudem wird hier aufgrund der guten Wärmeleitung des Kupferblockes mittels Pt100-Widerstandsthermometer (C) die Temperatur gemessen. Zuletzt folgt eine Linse aus Stahl (G), welche auf die Probe gepresst wird und somit die bombardierte Fläche definiert.

#### 3.1.4 Messmodi

Der Bombardement Induzierte Ionentransport kann in unterschiedlichen Messmodi durchgeführt werden, abhängig davon, welche Probeneigenschaften untersucht werden sollen. Kategorisiert werden diese in kurzzeitige Leitfähigkeitsmessungen und Langzeit-Ionenbombardements. Dabei kann das thermionisch emittierte Ion vor dem Bombardement entweder nativ im Glas enthalten sein (Nativionen-Bombardement) oder nicht im Glas enthalten sein (Fremdionen-Bombardement). Alle Messungen laufen automatisiert mit Hilfe des Programms *Labview* ab, jedoch ist stets eine manuelle Fokussierung des Ionenstrahls auf die Probe bei allen Beschleunigungsspannungen vorangestellt. Die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  K eingestellt und erfolgte vollautomatisch mittels Temperaturregler, Widerstandsthermometer Pt100 und Widerstandsheizung.

Kurzzeitige Leitfähigkeitsmessungen werden verwendet, um neben der Leitfähigkeit auch die Aktivierungsenergie des Ionentransportes zu bestimmen. Hierfür wird der rückseitige Probenstrom  $I_{back}$  als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U_R$  gemessen. Die Letztgenannte wird in diesem Fall zwischen 10 V und 100 V in 5- oder 10-V-Schritten variiert. Während der Variation der Beschleunigungsspannung wird die Temperatur konstant gehalten. Es werden mehrere Strom-Spannungs-Kurven als Funktion der Temperatur in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 290 °C aufgenommen. Als Abbruchkriterien für eine Aufnahme

eines Messwertes wurden vier Bedingungen gewählt: (i) Die Messung dauerte mindestens 60 Sekunden an; (ii) Die Steigung der Temperatur lag unter 0.1 K/min; (iii) Der Mittelwert der Temperatur wich maximal um 0.05 K vom Sollwert ab; (iv) Die Steigung des Rückseitenstroms betrug maximal 5% des Mittelwertes, jedoch höchstens 0.05 nA/h [148,149]. Schließlich wird aus den Strom-Spannungskurven eine Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur erhalten. Das Produkt aus Leitfähigkeit und Temperatur kann als natürlicher dekadischer Logarithmus nach Gleichung 2.20 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden, sodass aus der Steigung die Aktivierungsenergie erhalten werden kann. Vergleiche mit den Ergebnissen aus impedanzspektroskopischen Messungen zeigten dabei eine sehr gute Übereinstimmung [123,150].

Mit Hilfe von Langzeit-Ionenbombardements gekoppelt mit ToF-SIMS-Messungen und numerischen Simulationen können konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten ermittelt werden. Hierfür wird der Rückseitenstrom als Funktion der Zeit betrachtet. Die kinetische Energie der Ionen und die Temperatur der Probe werden dabei konstant gehalten. Als Abbruchkriterien konnte einerseits die eingebrachte Ladung und andererseits die Dauer des Bombardements ausgewählt werden. Unmittelbar nach der BIIT-Messung schließt sich eine ToF-SIMS-Messung an.

Beide Messmodi können entweder als Nativionen-Bombardement oder Fremdionen-Bombardement durchgeführt werden. Leitfähigkeits-Messungen eines natriumhaltigen Glases mit Kalium als emittierte Ionenspezies zeigten beispielsweise auch eine gute Übereinstimmung mit der Impedanzspektroskopie [125].

## 3.2 Flugzeitaufgelöste

### Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)

Bei einem Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometer (engl. *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*, ToF-SIMS) handelt es sich um eine Methode zur Analyse und Charakterisierung der Zusammensetzung von Oberflächen bis hin zum Volumen eines Festkörpers. Mit Hilfe von hochenergetischen Ionen, den sogenannten Primärionen, wird eine Probenoberfläche bombardiert, wodurch Ionen, genauer gesagt Sekundärionen, aus der Probe herausgeschlagen und unmittelbar danach analysiert werden. Da die Probenoberfläche mittels Primärionenstrahl in einem Raster untersucht wird, sind laterale Auflösungen im sub-100 nm-Bereich möglich [151, 152]. Aufgrund eines sehr geringen Tastverhältnisses<sup>4</sup> im Bereich von  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  ist der Abtrag der Probenoberfläche bei der Analyse nur sehr gering [153]. Wird jedoch das ToF-SIMS im *dual beam mode* betrieben, können mit einer zusätzlich eingeführten niederenergetischen Ionenkanone die ersten Monolagen einer Probe schnell abgetragen werden. Durch den Einsatz beider Primärionenkanonen ist es möglich, sequentiell die Probe hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung zu untersuchen und die Probenoberfläche schichtweise abzutragen. Auf diese Weise sind Tiefenauflösungen im Bereich unterhalb 1 nm möglich [153]. Die aus der Probe herausgelösten Ionen werden hinsichtlich ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses separiert. Aufgrund der Zuhilfenahme eines Reflektrons können Massenauflösungen im Bereich von  $m/\Delta m > 10000$  realisiert werden [154, 155]. Mithin eignet sich die Methode ToF-SIMS aufgrund der sehr guten lateralen und longitudinalen Auflösung sowie der hohen Massenauflösung optimal, um die in dieser Arbeit gemessenen Gläser und Perowskite hinsichtlich der erzeugten Konzentrationsprofile zu untersuchen. Im Folgenden wird daher die flugzeitaufgelöste Sekundärionen-Massenspektrometrie detailliert beschrieben.

---

<sup>4</sup>Als Tastverhältnis wird das Verhältnis zwischen Puls, also Einschaltdauer des Ionenstrahls und Pause zwischen zwei Pulsen bezeichnet.

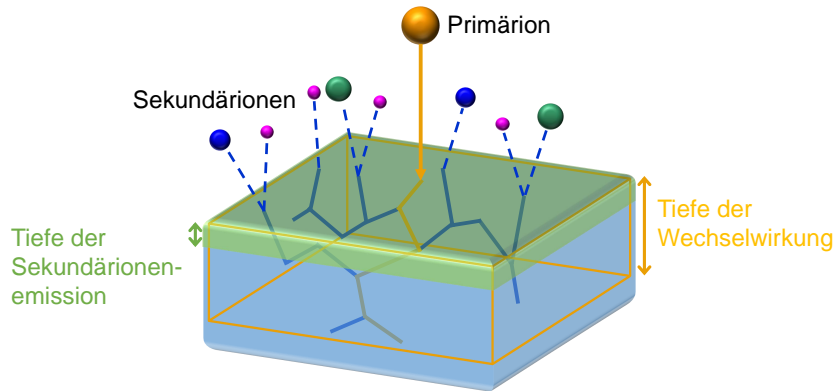
#### 3.2.1 Grundprinzip

Der ToF-SIMS liegen die Prinzipien der Sekundärionen-Bildung und die Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses durch die Messung der Flugzeit zu Grunde. Die Sekundärionen-Bildung wurde das erste mal im Jahr 1910 als Emission positiv geladener Partikel nach Bombardierung einer Oberfläche mit Ionen in einer Entladungsröhre beschrieben und konnte ab dem Jahr 1949 für analytische Zwecke verwendet werden [156–159]. Ein hochenergetisches (0.25 - 30 keV) Ion (hier:  $\text{Bi}_n^+$ ,  $n = 1, 3$ ) wird in Richtung der Probenoberfläche beschleunigt und dringt in das zu untersuchende Material ein. Dabei finden Stöße zwischen dem hochenergetischen Ion und den Atomen der Probe statt, welche schließlich von ihren Positionen verdrängt werden. Diese Atome stoßen wiederum mit weiteren Atomen der Probe zusammen, was zu einer ausgeprägten Stoßkaskade führt. Die Stoßkaskade kann sich unter anderem in Richtung der Oberfläche fortpflanzen. Dort angekommen können Stöße innerhalb der ersten drei Monolagen des Materials dazu führen, dass Neutralteilchen, aber auch geladene Teilchen aus dem Material herausgelöst werden [160]. Letztere werden als Sekundärionen bezeichnet. Diese können schließlich als Strom  $I$  der Ionenspezies  $v$  detektiert werden, welcher mittels Gleichung 3.12 beschrieben werden kann [154]

$$I_v = I_p Y_v \alpha^+ \theta_v \eta, \quad (3.12)$$

mit  $I_p$ : Primärionenstrom,  $Y_v$ : Sputter-Ausbeute,  $\alpha^+$ : Ionisierungswahrscheinlichkeit für positive Ionen,  $\theta_v$ : Anteilige Konzentration von Spezies  $v$  in der Oberflächen-Schicht,  $\eta$ : Transmission des Analyse-Systems.

Das allgemeine Prinzip der Sekundärionenbildung ist in Abbildung 3.5 dargestellt. In dieser Abbildung wird deutlich, dass diese Art der Sekundärionen-Bildung und die damit verbundene Massenanalyse auch Nachteile hat. Durch den Einschlag des Primärionenstrahls findet eine heftige Wechselwirkung zwischen Primärion und dem zu untersuchenden Material statt, wodurch die lokale Struktur und Zusammensetzung des Materials und damit die exakten Bindungsverhältnisse der Atome im Bereich der Eindringtiefe verändert werden [162]. In Gleichung 3.12 ist dargestellt, dass der Sekundärionenstrom unter anderem von der Ionisierungs-



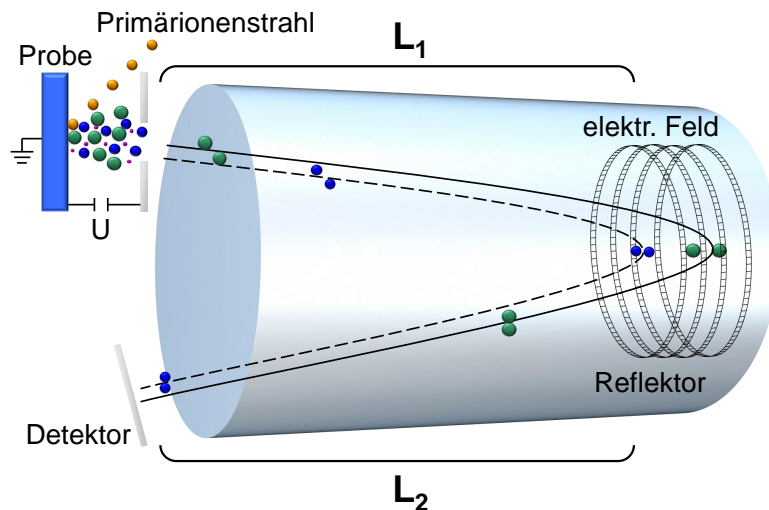
**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Erzeugung von Sekundärionen nach [161]. Neben anionischen und kationischen Spezies werden auch Neutralteilchen emittiert.

wahrscheinlichkeit abhängt. Diese wiederum korreliert stark mit der Austrittsarbeit  $\Phi$  die das Atom verrichten muss, um das Material zu verlassen und der Bindungsenergie des Atoms an der Probenoberfläche [163, 164]. Demzufolge wird durch die Wechselwirkung des Primärionenstrahls mit dem Material direkt die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Atome beeinflusst, sodass sich in dieser veränderten Schicht die Anzahl der Sekundärionen ändern kann, was jedoch nicht mit einer Veränderung der Zusammensetzung des Materials korreliert ist. So können sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten um mehrere Größenordnungen unterscheiden, abhängig vom Sekundärion und der Matrix der Probe [160].

Zunächst konnte die Detektion der unterschiedlichen Massen nur mit einer geringen Massenauflösung mittels Quadrupol-Massenspektrometrie erfolgen und erst der Einsatz der flugzeitaufgelösten Massenspektrometrie ermöglichte eine deutlich höhere Massenauflösung. Bei bekannter Länge der Driftstrecke  $L$  im feldfreien Flugrohr und bei bekannter kinetischer Energie (vgl. Gleichung 3.2) der Ionen, eingestellt mittels Extraktionsspannung  $U$ , ist die Driftzeit  $t$  proportional zum Masse-zu-Ladungs-Verhältnis  $m/q$

$$t = \frac{L}{v} = \sqrt{\frac{L^2 \cdot m}{2U \cdot q}}. \quad (3.13)$$

Damit eine Trennung der Ionen anhand der Driftzeit möglich ist, gilt als unabdingbare Voraussetzung, dass die Sekundärionen gleichzeitig gebildet und in Richtung des Massenanalysators beschleunigt werden. Dies wird erreicht, indem der Primärionenstrahl gepulst wird. Die angesprochene Massenauflösung, also der minimalste Massenunterschied, den zwei Ionen haben müssen, damit sie noch getrennt voneinander detektiert werden können, hängt stark von der Driftstrecke ab. Jedoch können so nur Massenauflösungen im Bereich von  $m/\Delta m = 500$  realisiert werden und erst durch die Verwendung eines Reflektorfeldes können Massenauflösungen über 10000 realisiert werden [165]. Ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer besteht aus zwei Driftstrecken und einem elektrostatischen Reflektorfeld, welches sich am Ende der ersten Driftstrecke befindet. Schematisch ist die Funktion des Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektron in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Funktion eines ToF inklusive Reflektron. In Anlehnung an Ref. [166].

Abhängig von der kinetischen Energie, respektive der Masse dringen Ionen unterschiedlich tief in das elektrostatische Feld des Reflektrons ein. Die unterschiedlichen Eindringtiefen führen gleichermaßen zu einer unterschiedlichen Verweilzeit im Reflektor, die sich somit unmittelbar auf die Driftzeit der Ionen auswirkt. Mit dieser Technik können einerseits Ionen und Fragmente mit einem sehr geringen



Massenunterschied wie zum Beispiel  $^{29}\text{Si}^+$  und  $^{28}\text{SiH}^+$  ( $\Delta m \approx 0.008$ ) aufgelöst werden. Andererseits kompensiert das Reflektron, dass aufgrund der Pulsbreite des Primärionenpulses (hier: 18 ns) die Sekundärionen keine exakte Startzeit haben und die kinetische Energie der Sekundärionen in einem sehr geringen Maße variieren kann.

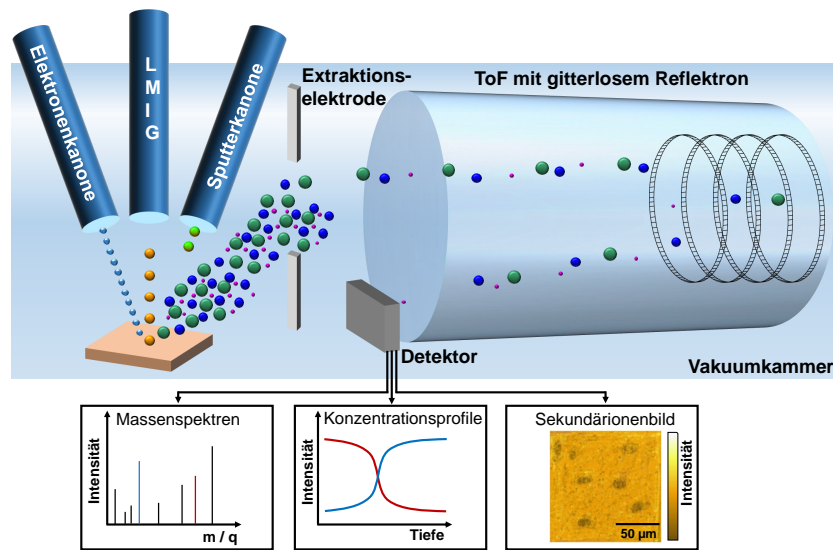
Es gibt verschiedene Arten von Reflektrons: (i) Das Ein-Feld-Relektron, (ii) das Zwei-Felder-Relektron und (iii) das gitterlose Reflektron. Das letztgenannte ist Bestandteil des hier verwendeten ToF-SIMS. Durch das Reflektron wird die Berechnung der Driftzeit im Vergleich zu einem linearen ToF-MS (Gleichung 3.13) deutlich komplexer, da sie als Summe aller Flugzeiten der einzelnen Bereiche des Spektrometers betrachtet werden muss [167]. Im Detail seien dies die Zeiten der Zugstrecke, der Beschleunigungsstrecke, der ersten Driftstrecke im feldfreien Raum, der Bremsstrecke, der Verweilzeit im Reflektron, der zweiten Beschleunigungsstrecke und schließlich der zweiten Driftstrecke im feldfreien Raum. Gleichung 3.14 zeigt, dass die Massenauflösung  $R$  vereinfacht als Funktion der Flugzeit betrachtet werden kann

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t}. \quad (3.14)$$

Hier wird ersichtlich, dass die Massenauflösung besser wird, je länger die Flugzeit ist. Durch Anpassung der angelegten Spannungen am Ionenspiegel des Reflektrons kann schließlich die Flugzeit der Ionen und damit die Massenauflösung optimiert werden.

#### 3.2.2 Aufbau

Anhand der schematischen Darstellung (Abbildung 3.7) ist zu erkennen, dass der Aufbau des ToF-SIMS in mehrere Bereiche unterteilt werden kann. Im ersten Bereich ist die Erzeugung der Sekundärionen im Fokus. Dieser besteht aus Elektronen-/Ionenkanonen, welche ihrerseits weiter in die Elektronenkanone, die als Analysestrahl verwendete Flüssigmetall-Ionenkanone (engl. *liquid metal ion gun*, LMIG) und die zur Tiefenprofilierung verwendete Zwei-Quellen-Sputterkanone (engl. *dual source column*, DSC) eingeteilt werden. Diese Kanonen



**Abbildung 3.7:** Schematischer Aufbau des ToF-SIMS inklusive Reflektron. In Anlehnung an Ref. [160]

sind jeweils in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Probe angeordnet. Abhängig vom jeweiligen Messmodus können alle Kanonen oder auch nur die LMIG verwendet werden. Im zweiten Bereich findet im Anschluss die Separation und Detektion der Sekundärionen statt. Um die gebildeten Sekundärionen schließlich in den zweiten Bereich überführen zu können, wird eine Extraktionselektrode verwendet. Diese kann Ionen entsprechend ihrer Polarität gebündelt in die erste Driftstrecke beschleunigen und überführen, indem dieser Elektrode ein bestimmtes Potential aufgeprägt wird. Schließlich erfolgt computerbasiert die Aufnahme der MS-Daten. Es können einfache Massenspektren, aber auch Tiefenprofile und Sekundärionenbilder dargestellt und ausgewertet werden. Bei den Massenspektren handelt es sich um ein gemittelt Massenspektrum des Analysefensters. In diesem Analysefenster wird im Standardmodus mit einer Auflösung von  $128 \text{ px} \cdot 128 \text{ px}$  gemessen, sodass über 16000 Massenspektren in diesem Bereich aufgenommen werden. Werden dann zur Tiefenprofilierung mittels DSC die obersten Monolagen abgetragen und anschließend mittels LMIG die nächste Schicht analysiert, können Massenspektren zahlenmäßig in einer Größenordnung von  $10^7$  aufgenommen werden [161]. Durch Evaluation dieser Datenlage können Konzentrationsprofile, 2D-Sekundärionenbilder und 3D-Sekundärionenbilder generiert werden.

In der Folge soll kurz die Funktionsweise und Verwendung der einzelnen Komponenten des ToF-SIMS erläutert werden, sofern dies noch nicht in Kapitel 3.2.1 geschehen ist.

In Form von Flüssigmetall-Ionenkanonen werden mittlerweile je nach Verwendungszweck und Eigenschaft der Probe eine Vielzahl von Primärionen ( $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ) oder auch Cluster ( $\text{Ga}_n^+$ ,  $\text{Bi}_n^+$ ,  $\text{Au}_n^+$ ,  $\text{C}_{60}^+$ ) erzeugt [168–170]. In der Regel werden diese zur Elementanalyse, also zur Generierung der Sekundärionen verwendet. Die entsprechenden Metallionen/-cluster (hier:  $\text{Bi}_n^+$ ) werden durch den Mechanismus der Feldverdampfung erzeugt [171]. Das Metall wird soweit erhitzt, bis es sich verflüssigt, einen dünnen Film um eine Nadel bildet und an deren Spitze einen *Taylor-Kegel* [172] generiert. Dieser formt sich durch eine Extraktionslinse, welche in einem sehr geringen Abstand zur Spitze der Nadel angeordnet ist und elektrische Felder im Bereich von 10 - 100 V/nm erzeugt [173]. Diese hohe Potentialdifferenz zwischen Nadel und Extraktionslinse führt schließlich dazu, dass dort Ionen emittiert werden. Mit einem speziellen Ionenführungssystem können die Ionen schließlich in Richtung der Probe beschleunigt ( $E_{\text{Kin}} = 25 \text{ keV}$ ,  $I_{\text{LMIG}} = 0.2 - 1.0 \text{ pA}$ ) und fokussiert werden. Durch (*Pre-*)*Chopper* wird der Ionenstrahl gepulst.

In Form von Sputterkanonen können ebenfalls eine Vielzahl von Primärionen ( $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{SF}_6^+$ ) bereitgestellt werden [170]. Diese werden in der Regel zum Abtragen der ersten Monolagen eines Materials verwendet. Für diese Arbeit standen zwei Spezies,  $\text{O}_2^+$  und  $\text{Cs}^+$ , als Sputterion zur Verfügung, deren Erzeugung sich deutlich voneinander unterschied.  $\text{O}_2^+$ -Ionen werden durch Elektronenstoßionisation (als  $e^-$ -Quelle wurde ein Iridium-Filament verwendet) erzeugt, wohingegen Cäsiumionen mittels eines thermionischen Emitters erzeugt werden. Die kinetische Energie der Ionen konnte zwischen 1 keV und 3 keV variiert werden und es wurden Ionenströme von bis zu 240 nA ( $\text{O}_2^+$ ) oder bis zu 30 nA ( $\text{Cs}^+$ ) erzielt. Aufgrund dieser hohen Ionenströme werden die obersten Atomlagen der Probe entfernt.

Ähnlich wie in Kapitel 3.1.1 gezeigt, kann sich bei Isolatoren durch die positiven Primärionen ein entsprechendes Oberflächenpotential ausbilden. Diese Aufladung bewirkt, dass einerseits die Analyse der Sekundärionen erschwert wird und andererseits weitere Primärionen wegen Coulombwechselwirkungen abgebremst

oder sogar abgelenkt werden. Um dies zu verhindern, wird eine niederenergetische (20 eV) Elektronenkanone verwendet, die diese Aufladung der Oberfläche kompensieren kann.

Detektiert werden die Sekundärionen schließlich mit Mikrokanalplatten (engl. *micro channel plates*, MCP). Wie anhand des Namens abgeleitet werden kann, handelt es sich um eine Platte, welche zylindrische Kanäle enthält. Der Durchmesser der Kanäle befindet sich im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die Kanäle beinhalten Glas-Röhren, die mit einem hochohmigen Material beschichtet sind. Trifft nun ein Ion dieses Material, werden dort Elektronen herausgelöst und in Richtung der gegenüberliegenden Kanalwand beschleunigt, wo sie erneut Elektronen herauslösen. So entsteht eine regelrechte Lawine aus Elektronen, welche durch einen Messwiderstand als Spannung aufgezeichnet werden kann.

#### 3.2.3 Messmodi

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie ist eine sehr komplexe Messmethode, welche durch ihre Vielzahl an Messmodi den Zugang zu zahlreichen Analysevarianten öffnet. Grundsätzlich wird zwischen der statischen und dynamischen Messmethode unterschieden [155]. Von statischer SIMS wird gesprochen, wenn sich die Dosis der Primärionen unterhalb von  $10^{13}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  befindet [174]. In diesem Fall sei die durch die Wechselwirkung des Primärionenstrahl mit dem Material hervorgerufene Erosionsrate so gering, dass nur die erste Atomlage abgetragen werden könne und nur die Oberfläche analysiert werde. Bei der dynamischen Methode werde eine Primärionendosis deutlich größer als  $10^{13}$  Ionen/ $\text{cm}^2$  benötigt, sodass jede Position mehrfach durch ein Primärion getroffen werde, mit der Folge, dass das Material kontinuierlich abgetragen werde. Mittels dynamischer ToF-SIMS kann demzufolge nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Volumen eines Körpers in Form von Konzentrationsprofilen untersucht werden. Ermöglicht wird dies im vorliegenden Fall durch das Zuschalten der zweiten Primärionenkanone, der Sputterkanone mit Cäsium oder Sauerstoff.

In beiden Messmodi sind wiederum eine Vielzahl unterschiedlicher Operationsmodi möglich. Abhängig davon, ob ein gut leitendes oder isolierendes Material vermessen wird, kann es nötig sein die niederenergetische Elektronenkanone

zusätzlich zu verwenden. Werden Konzentrationsprofile gemessen, kann ebenfalls zwischen zwei Modi, dem *interlaced* und *non-interlaced mode* unterschieden werden. Der *interlaced mode* wird dabei vorwiegend bei gut leitenden Materialien verwendet, bei denen Aufladungsprozesse keine Rolle spielen und LMIG und DSC simultan betrieben werden können [175]. Im *non-interlaced mode* ist die bis zu mehrere Sekunden andauernde Analysephase (LMIG) zeitlich von der ebenfalls länger andauernden Abtragsphase (DSC) durch eine kurze Unterbrechung getrennt [175]. In dieser kurzen Zeitspanne werden eventuell auftretende Ladungswolken mittels Elektronenkanone kompensiert, sodass dieser Modus vorwiegend zur Messung von Isolatoren verwendet wird. Neueste Studien zu diesem Modus zeigen, dass er nur geringe Vorteile gegenüber dem *interlaced mode* hat [176].

Schließlich besteht die Möglichkeit, den Analysestrahl in verschiedenen Modi zu betreiben. Namentlich sind dies der *high current bunched mode* (HCBU), der *burst alignment mode* (BA), der *collimated mode* (COL) und der *collimated burst alignment mode* (CBA) [152]. Mit einem System aus elektrostatischen Linsen handelt es sich hier primär um unterschiedliche Fokusbedingungen für den Primärionenstrahl der LMIG. Im HCBU Modus werden hohe Primärionenströme verwendet, um eine hohe Massenauflösung zu erhalten, was jedoch zu Lasten der lateralen Auflösung geht [152]. Eine bessere laterale Auflösung würde erreicht werden, wenn im BA Modus niedrigere Primärionenströme verwendet werden, jedoch wiederum zu Lasten der Massenauflösung. Bei sehr geringen Primärionenströmen können im COL Modus Bilder mit einer lateralen Auflösung um 100 nm, aber sehr geringer Massenauflösung aufgenommen werden. Der erst kürzlich entwickelte CBA Modus ermöglicht es den COL und BA Modus miteinander zu koppeln, sodass bei einem vergleichbar hohen Primärionenstrom Bilder mit hoher lateraler Auflösung (<100 nm) und hoher Massenauflösung aufgenommen werden können [152].

#### 3.2.4 Störeffekte

Neben allen Vorteilen der ToF-SIMS muss auch bedacht werden, dass man bei dieser Analysemethode auch mit Nachteilen konfrontiert werden kann. Einer dieser Nachteile ist, dass durch das Abtragen der ersten Monolagen des Materials durch die Sputterkanone und durch das Einbringen hochenergetischer Ionen der LMIG eine Durchmischung der Zusammensetzung der Probe stattfindet. Diese hat unmittelbar einen Einfluss auf die Anzahl der detektierten Sekundärionen. Für viele Ionen konnte gezeigt werden, dass durch gleichzeitige oder alternierende Verwendung der Sputterkanone die Sekundärionenintensität eines Ions steigen oder sinken kann, was zum Teil bis zu zwei Größenordnungen Unterschied in den Zählraten führt [177]. Gerade die häufig verwendete  $O_2^+$ -Sputterkanone erhöht die Zahl positiver Sekundärionen deutlich, da das untersuchte Material teils oxidiert und damit leichter ionisiert werden kann [177, 178]. Dieses Verhalten ist auch als der instationäre Effekt (engl. *SIMS transient effect*) bekannt.

Der wahrscheinlich bekannteste Störeffekt ist der Matrixeffekt, welcher in vielen Bereichen der Oberflächenanalyse eine große Herausforderung darstellt. Die IUPAC definiert den Matrixeffekt als Änderung unter anderem in der Sekundärionenausbeute<sup>5</sup> eines Elementes in einer beliebigen Umgebung verglichen mit der Ausbeute im reinen Element, hervorgerufen durch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des umgebenden Materials (Chemischer Matrixeffekt) oder in den topographischen und kristallinen Eigenschaften des Materials (Physikalischer Matrixeffekt) [179]. In Gleichung 3.12 ist gezeigt, dass die Ausbeute an Sekundärionen von der Sputterausbeute, der Ionisierungswahrscheinlichkeit und der anteiligen Konzentration der Spezies, welche als Sekundärion dargestellt werden soll, abhängt. Übertragen auf reale Proben bedeutet das, dass sich die Sekundärionenausbeute eines bestimmten Elementes je nach Umgebung dramatisch um einige Größenordnungen unterscheiden kann [180]. In einer Matrix mit einer neuen chemischen Zusammensetzung sind die elektronischen Zustände der zu ionisierenden Atome, Bindungsverhältnisse und Ionisierungswahrscheinlichkei-

---

<sup>5</sup>Neben Sekundärionenausbeuten erfahren auch Auger-Elektronen, Photoelektronen, Intensitäten gestreuter Ionen, die Energie oder Form des Signals der Ionen Änderungen, die Oberflächenanalyseverfahren, wie z.B. Augerelektronenspektroskopie (AES), Röntgensphotoelektronenspektroskopie (XPS) und viele weitere, betreffen.

ten stets verschieden, was eine sehr große Herausforderung bei der quantitativen Analyse darstellt und oftmals nur mit Hilfe von standardisierten Proben möglich ist [181, 182].

#### 3.2.5 Normierungsmethoden

Aufgrund der zuvor beschriebenen Störeffekte wird intensiv darüber debattiert, inwieweit ToF-SIMS-Daten quantitativ evaluiert werden können. Die weit akzeptierte Grundhaltung ist, dass eine direkte quantitative Analyse mittels ToF-SIMS aufgrund des Matrixeffektes nicht möglich ist. Dennoch existieren viele Methoden, um SIMS-Daten quantitativ interpretieren zu können. Diese basieren in der Regel auf einem multivariaten Analyseverfahren (MVA), mit welchem auch quantitative Analysen durchgeführt werden können. Typische Massenspektren enthalten in Mehrkomponenten-Systemen oftmals hunderte Peaks, deren relative Intensitäten ähnlich zueinander sind, da sie oft von der gleichen Oberflächenspezies stammen [183]. Dementsprechend ist es eine große Herausforderung, Massenpeaks untereinander zuzuordnen. Die am häufigsten angewendete MVA ist die Hauptkomponentenanalyse (engl. *principal component analysis* (PCA)). Bei dieser Analysemethode wird die Varianz der Daten betrachtet, indem eine Matrix erstellt wird, welche aus Massenspektren in der Zeile und gemessenen Intensitäten bei einem bestimmten  $m/q$ -Verhältnis oder integrierten Peakflächen in der Spalte dargestellt wird. Sind andere Eigenschaften des Materials bekannt, können die ToF-SIMS-Daten relativ zu diesen Daten interpretiert werden [184]. Dies erfolgt unter der Annahme, dass der Matrixeffekt nahezu vernachlässigt werden kann. Dadurch kann in Gleichung 3.12 der Term der Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha$  als konstant betrachtet werden. Unter den weiteren Annahmen, dass bei gleichbleibenden Primärionenströmen nach einer Gleichgewichtseinstellung die Sputterausbeute und die transmittiven Eigenschaften des Systems konstant bleiben, kann eine Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute von nur noch der Konzentration des Analyten erhalten werden.

In Ref. [185] wurden Normierungsverfahren vorgestellt, um aus den ToF-SIMS-Daten eine quantitative Aussage über die Konzentrationen und Ladungsmengen

der enthaltenen Ionen zu treffen. Mit diesen Verfahren werden einerseits Materialeigenschaften wie die Ionendichten, aber auch apparative Bedingungen, wie die Intensität des Primärionenstroms berücksichtigt.

Zunächst kann mit Hilfe der stöchiometrischen Zusammensetzung und der bekannten Dichte eines Substrates die Ionendichte  $n_v^0$  des Ions  $v$  ermittelt werden. Handelt es sich um mehrere Ionen, welche berücksichtigt werden sollen, wird sodann das anteilige Verhältnis dieser im Bulk des Materials proportional zur Intensität  $I_v$  ermittelt und gleich „Eins“ normiert. Am Beispiel eines Systems aus Natrium und Kalium folgt:

$$\frac{n_{Na^+}^0}{n_{Na^+}^0 + n_{K^+}^0} = a \cdot I_{Na,bulk}, \quad (3.15)$$

$$\frac{n_{K^+}^0}{n_{Na^+}^0 + n_{K^+}^0} = b \cdot I_{K,bulk}, \quad (3.16)$$

$$a \cdot I_{Na,bulk} + b \cdot I_{K,bulk} = 1, \quad (3.17)$$

wobei  $a$  und  $b$  Proportionalitätskonstanten sind, die aus dem Verhältnis der Ionendichten zueinander erhalten werden. Durch den Bombardement Induzierten Ionentransport werden neue Ionen in das Material eingebracht, welche ebenso berücksichtigt werden müssen. Wird angenommen, dass das bombardierte Material selbst auch während der Messung elektrisch neutral bleibt, also das eingebrachte Ion ein Bulkion ersetzt und ein Bulkion entsprechend an der Rückseitenelektrode neutralisiert wird [186], gilt am Beispiel von Cäsium:

$$n_{Na^+}(z) + n_{K^+}(z) + n_{Cs^+}(z) = n_{Na^+}^0 + n_{K^+}^0, \quad (3.18)$$

mit  $z$ : Diffusionszone des eingebrachten Ions.

Aufgrund dieser Annahmen ((i) der Matrixeffekt ist vernachlässigbar klein und (ii) das untersuchte Material ist elektrische Neutral während der BIIT-Messung)



muss weiterhin gelten, dass sich die Signalintensitäten aller Ionen entsprechend Gleichung 3.15 - 3.17 zu Eins addieren

$$aI_{Na^+}(z) + bI_{K^+}(z) + cI_{Cs^+}(z) = 1, \quad (3.19)$$

mit c: Proportionalitätskonstante.

In diesem Fall stellt die Proportionalitätskonstante c eine Unbekannte dar, welche mit Hilfe der Minimierung der Fehlerquadrate, auch als Methode der kleinsten Quadrate bekannt, ermittelt werden kann. Die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate erfolgt mittels Gleichung 3.20

$$\frac{\partial}{\partial c} \sum_z (1 - aI_{Na^+}(z) - bI_{K^+}(z) - cI_{Cs^+}(z))^2 = 0. \quad (3.20)$$

Durch Ableiten und Umformen der Gleichung 3.20 nach c wird Gleichung 3.21 erhalten

$$c = \frac{\sum_z (I_{Cs^+}(z) + aI_{Na^+}(z)I_{Cs^+}(z) - bI_{K^+}(z)I_{Cs^+}(z))}{\sum_z I_{Cs^+}(z)^2}. \quad (3.21)$$

Aus Gleichung 3.12 wird deutlich, dass die Sekundärionenausbeute von der Intensität der Primärionenkanone abhängt und die resultierenden Schwankungen der Sekundärionenausbeute nicht auf die Zusammensetzung des Materials zurückzuführen sind. Um diese Schwankungen bei der Normierung zu berücksichtigen, wird schließlich jedes Ionensignal durch das Summensignal aller betrachteten Elemente dividiert [187,188].

### 3.3 Profilometrie

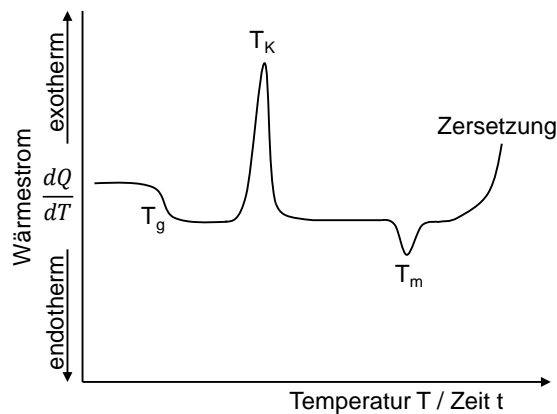
Bei ToF-SIMS-Messungen wird die Sekundärionenausbeute als Funktion der Sputterzeit aufgetragen. Da jedoch die Sekundärionenintensität als Funktion der Tiefe benötigt wird, um durch Normierungsprozesse schließlich Ladungsdichten oder auch Diffusionskoeffizienten ermitteln zu können, wird eine weitere Messmethode benötigt, um die Sputterzeit in die Sputtertiefe zu transformieren. Hierzu

wurde in dieser Arbeit ein Profilometer verwendet. Bei einem Profilometer handelt es sich um ein Messgerät, welches zweidimensional die Topographie einer Oberfläche vermisst, indem mit einer diamantenen Nadel mit exakt bekannter Abmessung die Oberfläche abgetastet wird. Durch dieses Abtasten der Oberfläche können Eigenschaften wie die Rauheit  $R_q$  oder die Tiefe eines Sputterkraters bestimmt werden. Die Kraft, mit welcher die Diamantnadel auf die Probe gepresst wird, kann individuell eingestellt werden, um Beschädigungen der Probenoberfläche durch die Diamantnadel zu vermeiden. Mit dem verwendeten Gerät konnte im Messbereich von 65 kÅ eine Auflösung von 1 Å erreicht werden; bei den Messbereichen 655 kÅ und 1310 Å wurden Auflösungen von 10 Å und 20 Å erreicht. Da die durch ToF-SIMS entstandenen Krater selten tiefer als 1 µm waren, konnte mit der besten Auflösung gemessen werden. Es wurden stets fünf Messungen durchgeführt, um eine mittlere Kratertiefe zu bestimmen und es wurde angenommen, dass die Sputterrate während der ToF-SIMS-Messung konstant war.

## 3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry* (DSC)) wird die morphologische Veränderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Durchläuft die Probe eine solche morphologische Veränderung, wird Energie aufgenommen (endothermer Prozess, z.B. Schmelzen) oder Energie abgegeben (exothermer Prozess, z.B. Kristallisieren). Hierfür wird der Wärmestrom als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Aufgrund der endo- und exothermen probenseitigen Prozesse werden unterschiedliche Wärmeströme für den Probentiegel (inkl. Probe) und den Referenztiegel gemessen, die nötig sind, um beide Tiegel auf die gleiche Temperatur zu erhitzen. Die Differenz der Wärmeströme kann schließlich gegen die Zeit oder die Temperatur aufgetragen werden, sodass ein Thermogramm (Abbildung 3.8) erhalten wird.

Mittels Thermogramm können zwei unterschiedliche physikalische Umwandlungen gemessen werden: Phasenumwandlungen 1. Ordnung und Phasenumwandlungen 2. Ordnung [189]. Phasenübergänge 1. Ordnung führen zu Peaks im Thermogramm, ausgelöst durch eine sprunghafte Veränderung in der Ent-



**Abbildung 3.8:** Typisches Thermogramm mit endothermen und exothermen Charakteristika.

halpie, wohingegen Phasenübergänge 2. Ordnung nur zu einem Versatz des Thermogramms führen, ausgelöst durch sprunghafte Veränderungen der Wärmekapazität. Beim Glasübergangspunkt handelt es sich um einen Phasenübergang 2. Ordnung, welcher stark von der Heizrate und der thermischen Vorbehandlung der Probe abhängt [190]. Folglich wurden zwei Zyklen mit einer Heizrate von 10 K/min unterhalb der Kristallisationstemperatur durchgeführt, um eine einheitliche thermische Vorbehandlung zu garantieren.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Experimente vorgestellt und diskutiert. Dabei gliedert sich das Kapitel in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird in einer systematischen Studie zunächst der Ionentransport von Alkaliionen in alkalihaltigen Calcium-Polyphosphatgläsern diskutiert und weiterhin der Ionentransport in einem Borosilikatglas thematisiert. Darüber hinaus wird auf die elektrochemischen Prozesse an der Elektroden-Glas-Grenzschicht detailliert eingegangen. Im Anschluss daran werden im zweiten Teil die Ergebnisse hinsichtlich des Ionentransports im Perowskit Praseodym-Manganoxid vorgestellt.

### 4.1 Experimente an Gläsern

Wie bereits ausgeführt, ist Glas als Elektrolyt für die Anwendung in Festkörperakkumulatoren Gegenstand aktueller Forschung, wobei die Ionentransportprozesse in diesen amorphen Elektrolyten noch nicht vollständig aufgeklärt sind [19]. Um einige Aspekte des Ionentransportes näher zu untersuchen, wurden zwei Glas-systeme hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften analysiert. Der Fokus lag dabei im ersten System ( $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ )) auf dem Einfluss der Art des Alkaliions und der Bewegung des Erdalkaliions, wohingegen beim zweiten System (Borosilikatglas) untersucht wurde, inwieweit zwei konkurrierende mobile Alkaliionen zur totalen Leitfähigkeit eines Glassystems beitragen und welche Prozesse an der Elektroden-Glas-Grenzschicht ablaufen.

### 4.1.1 Ternäre Alkali-Calcium-Polyphosphatgläser

Die aufgeführten Experimente und Ergebnisse basieren auf vorangegangenen Arbeiten an Gläsern mit der Zusammensetzung  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) in der Arbeitsgruppe Weitzel und stellen eine Fortsetzung der systematischen Studie an diesem Glassystem dar [149, 191]. Teile der in den entsprechenden Arbeiten diskutierten Ergebnisse werden der Übersicht halber zusammenfassend in dieser Arbeit aufgenommen und in einen größeren Zusammenhang gebracht, um schließlich die Ergebnisse in ihrer Gesamtheit vertieft zu diskutieren.

Ein wesentlicher Teil der nachfolgenden Ergebnisse in diesem Abschnitt wurde vorab in der Zeitschrift *Journal of Non-Crystalline Solids* (Volume 430) veröffentlicht [192].

#### 4.1.1.1 Materialeigenschaften - Dichte und Glasübergangstemperatur

##### Messung der Dichte

Zunächst wurde basierend auf dem archimedischen Prinzip mittels Pyknometer die Dichte  $\rho$  der jeweiligen Gläser ermittelt. Dabei wurde der Kontakt des Glases mit demineralisiertem Wasser auf einen sehr kurzen Zeitraum beschränkt, sodass eventuelle Volumenänderungen durch die bedingte Wasserlöslichkeit des Polyphosphatglases (vgl. Kapitel 2.1.2) vernachlässigt werden konnten [46]. Mithin konnte die Alkaliionendichte  $\rho(\text{M}^+)$  bei bekannter stöchiometrischer Zusammensetzung über den Massenanteil der Alkaliionen  $w(\text{M}^+)$  mittels Gleichung 4.1 errechnet werden.

$$\rho(\text{M}^+) = \frac{w(\text{M}^+) \cdot \rho}{M(\text{M}^+)} \cdot N_A \quad (4.1)$$

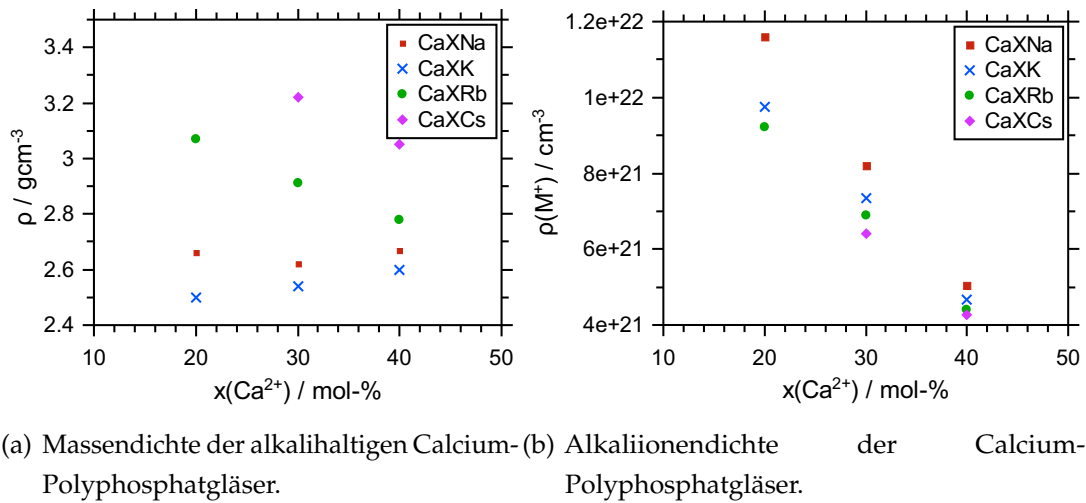
In Tabelle 4.1 sind die gemessenen Massendichten und die errechneten Alkaliionendichten der Calcium-Polyphosphatgläser dargestellt, welche zusätzlich in Abbildung 4.1 gegen den molaren Anteil der Calciumionen aufgetragen sind. Dabei werden in diesem und den folgenden Abschnitten Daten, die natriumhaltige Gläser darstellen, durch rote Quadrate visualisiert. Analog werden kaliumhaltige

Gläser durch blaue Kreuze, rubidiumhaltige Gläser durch grüne Kreise und cäsiumhaltige Gläser durch pinkfarbene Rauten in den entsprechenden Abbildungen dargestellt.

**Tabelle 4.1:** Gemessene Massendichte und errechnete Alkaliionendichte der Gläser im System  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ).

| Glas         | $\rho / \text{gcm}^{-3}$ | $\rho(\text{M}^+) / \text{cm}^{-3}$ |
|--------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Ca20Na       | 2.66                     | 1.16E+22                            |
| Ca30Na       | 2.62                     | 8.19E+21                            |
| Ca40Na       | 2.67                     | 5.05E+21                            |
| Ca20K [149]  | 2.50                     | 9.74E+21                            |
| Ca30K        | 2.54                     | 7.35E+21                            |
| Ca40K        | 2.60                     | 4.68E+21                            |
| Ca20Rb [149] | 3.07                     | 9.22E+21                            |
| Ca30Rb [149] | 2.91                     | 6.89E+21                            |
| Ca40Rb       | 2.78                     | 4.39E+21                            |
| Ca20Cs       | -                        | -                                   |
| Ca30Cs       | 3.22                     | 6.42E+21                            |
| Ca40Cs       | 3.05                     | 4.28E+21                            |

Zunächst kann festgestellt werden, dass die Massendichten der kalium- und natriumhaltigen Gläser mit zunehmenden Calcium-Anteil leicht steigen und für rubidium- und cäsiumhaltige Gläser absinken. Wie in einer früheren Arbeit festgestellt wurde, kann die Dichte eines Glases durch die Dichten der einzelnen Bestandteile abgeschätzt werden [35,149]. So führen in diesem Fall die - im Vergleich zur Massendichte des Calciumoxids ( $3.34 \text{ g/cm}^3$ ) [193] - geringen Massendichten von Natriumoxid ( $2.27 \text{ g/cm}^3$ ) [193] und Kaliumoxid ( $2.35 \text{ g/cm}^3$ ) [193] dazu, dass sich bei steigendem Calcium-Anteil die Dichte des Glases erhöht. Einzig der Wert für Ca20Na fällt unerwarteterweise aus der Reihe, statistisch gesehen bleibt der Aufwärtstrend jedoch bestehen. Bei rubidium- und cäsiumhaltigen Gläsern verhält es sich genau umgekehrt im Vergleich zu kalium- und natriumhaltigen Gläsern. Hier ist bei den Bestandteilen Rubidiumoxid und Cäsiumoxid die Dichte ( $\rho(\text{Rb}_2\text{O}) = 4.00 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho(\text{Cs}_2\text{O}) = 4.65 \text{ g/cm}^3$  [193]) deutlich größer, als die des



**Abbildung 4.1:** Massendichte und Ionendichte der Gläser im Glassystem  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x = 20, 30, 40$ ). Die Daten Ca20K, Ca20/30Rb wurden der Literatur entnommen [149]. Bild aus [192] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

Calciumoxids. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Calcium-Anteil die Dichte des entsprechenden Glases absinkt (s. Abbildung 4.1(a)). Des Weiteren kann für alle Gläser eine abnehmende Alkaliionendichte beobachtet werden, wenn der entsprechende Calcium-Anteil erhöht wird. Beispielsweise führt ein Verdoppeln des Calcium-Anteils zur Halbierung der Alkaliionendichte. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die Alkaliionendichte bei gleichbleibendem Calcium-Anteil abnimmt, je größer das Alkaliion wird. Die hier untersuchten Phosphatgläser gehören, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, zur Gruppe der Polyphosphatgläser, welche strukturell aus  $\text{Q}^2$ -Ketten mit terminalen  $\text{Q}^1$ -Tetraedern aufgebaut sind. Die Netzwerk wandler  $\text{M}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  koordinieren an nicht-verbrückende Sauerstoffionen (NBO) und verbrücken dadurch die einzelnen  $\text{Q}^2$ -Ketten. In Ref. [149] wurde vermutet, dass die größeren Rubidiumionen im Vergleich zu Kaliumionen mehr Platz benötigen und dadurch das Glasnetzwerk expandiert. Der Trend wird durch die CaXNa- und CaXCs-Gläser bestätigt. Mithin wird das  $\text{PO}_4^-$ -Netzwerk durch größere Alkaliionen stärker geweitet, als durch kleinere, sodass bei gleichem molaren Alkaliionen-Anteil die Ionendichte der Gläser mit größeren Alkaliionen geringer ist, als bei solchen mit kleineren Alkaliionen.

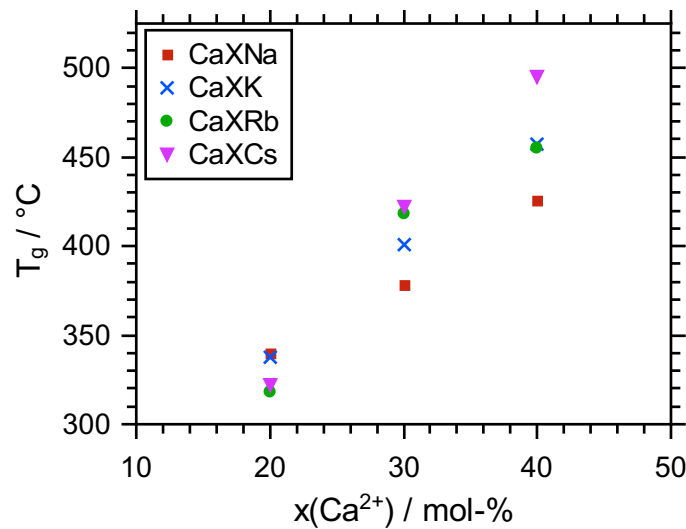


### Messung der Glasübergangstemperatur

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, wurde die Glasübergangstemperatur  $T_g$  mittels dynamischer Differenzkalorimetrie bestimmt. In Tabelle 4.2 und Abbildung 4.2 sind die Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Zusammensetzung gegenübergestellt. Die entsprechenden Thermogramme befinden sich in Anhang B.

**Tabelle 4.2:** Glasübergangstemperaturen im System  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  (M = Na, K, Rb, Cs; x = 20, 30, 40).

| Ca-Gehalt | $T_g(\text{CaXNa})$ | $T_g(\text{CaXK})$ | $T_g(\text{CaXRb})$ | $T_g(\text{CaXC s})$ |
|-----------|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| 20%       | 340 °C              | 338 °C [149]       | 318 °C [149]        | 322 °C               |
| 30%       | 378 °C              | 401 °C             | 418 °C [149]        | 422 °C               |
| 40%       | 426 °C              | 457 °C             | 455 °C              | 495 °C               |



**Abbildung 4.2:** Glasübergangstemperatur als Funktion des Calcium-Anteils. Die Messdaten zu  $\text{Ca}_{20}\text{K}$ ,  $\text{Ca}_{20/30}\text{Rb}$  wurden der Literatur entnommen [149]. Bild aus [192] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

Aus Abbildung 4.2 ist ersichtlich, dass mit steigendem Calcium-Anteil in allen dargestellten Gläsern die Glasübergangstemperatur steigt. Wie bereits dargelegt, sind die im Glasnetzwerk befindlichen Phosphat-Tetraeder in  $\text{Q}^2$ -Ketten organisiert, welche durch Netzwerkwandler, die an NBOs koordinieren, miteinander

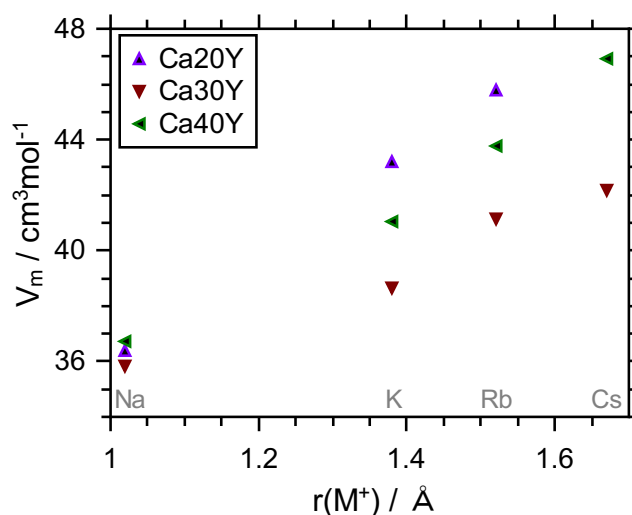
verbrückt werden. Je mehr Netzwerkwandler dem Glas hinzugefügt werden, desto mehr P-O-P-Bindungen werden gebrochen und desto mehr NBOs werden gebildet [59]. Zwar wird in dem hier untersuchten Glassystem der Anteil an Netzwerkwandlern ( $M_2O$  und  $CaO$ ) konstant gehalten, jedoch unterscheiden sich die Netzwerkwandler darin, dass das Alkaliion einfach positiv geladen und das Calciumion zweifach positiv geladen ist. Aufgrund der Annahme, dass das Glas elektrisch neutral vorliegt, muss die doppelte positive Ladung des Calciumions durch zwei NBOs mit je einer negativen Ladung kompensiert werden. Mithin wird durch einen größeren Calcium-Anteil auch die Anzahl der nicht-verbrückenden Sauerstoffe und dadurch auch der Vernetzungsgrad aufgrund der Koordination der Erd-/Alkaliionen an die NBOs erhöht. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, sind die Glasübergangstemperatur und die Viskosität eines Glases eng miteinander verknüpft. Also führt der höhere Calcium-Anteil zu einem höheren Vernetzungsgrad der  $Q^2$ -Ketten, welcher eine höhere Viskosität und mithin eine höhere Glasübergangstemperatur zur Folge hat.

Neben der Tatsache, dass mit steigendem Calcium-Anteil die  $T_g$  steigt, kann in dem untersuchten Glassystem ebenfalls beobachtet werden (s. Abbildung 4.2), dass zusätzlich eine Beeinflussung durch das Alkaliion stattfindet. In Tabelle 4.2 wird deutlich, dass bei dem Glassystem mit geringstem Calcium-Anteil das natriumhaltige Glas die höchste Glasübergangstemperatur hat, wohingegen im Glassystem mit dem höchsten Calcium-Gehalt das cäsiumhaltige Glas mit  $T_g = 495\text{ °C}$  die höchste hat und kein eindeutiger Trend festzustellen ist. Lediglich bei Gläsern mit 30 Mol-% und 40 Mol-% Calcium-Anteil steigt die Glasübergangstemperatur mit größer werdendem Alkaliion. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Borosilikatgläsern beobachtet. NEYRET et al. stellten im Glassystem  $SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot R_2O$  ( $R = Li, Na, K, Cs$ ) ebenfalls ein Erhöhen der Glasübergangstemperatur fest, wenn größere Alkaliionen (vgl. Tabelle 4.3) im Glas verwendet werden [194]. Die Autoren erklären dieses Verhalten durch den Einfluss des Alkaliions auf die Polymerisationsrate. Diese steigt, wenn größere Alkaliionen mit geringerer Feldstärke eingesetzt werden [194]. Schließlich wird durch die stärkere Vernetzung die Glasübergangstemperatur erhöht.

**Tabelle 4.3:** Ionenradien der Alkalimetalle (Na-Cs) und Calcium mit der Koordinationszahl 6 [193].

| $r(\text{Na}^+) / \text{\AA}$ | $r(\text{K}^+) / \text{\AA}$ | $r(\text{Rb}^+) / \text{\AA}$ | $r(\text{Cs}^+) / \text{\AA}$ | $r(\text{Ca}^{2+}) / \text{\AA}$ |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 1.02                          | 1.38                         | 1.52                          | 1.67                          | 1.00                             |

Darüber hinaus sind die Bindungsverhältnisse zwischen Netzwerkwanderer und Netzbildner und die Größe der Ionen als solche nicht zu vernachlässigen. Für Natrium kann beim Glas mit geringem Calcium-Gehalt eine höhere Bindungsenergie vorliegen als bei allen anderen Gläsern mit 20 Mol-% Calcium-Gehalt, was sich entsprechend in einer höheren Glasübergangstemperatur äußert. Im Gegensatz dazu können besonders große Ionen, wie Rubidium und Cäsium, das Phosphatnetzwerk des Glases weiten. Einen Hinweis, der diese These stützt, gibt das molare Volumen  $V_m$ , welches in Abbildung 4.3 als Funktion des Alkaliionenradius dargestellt ist.

**Abbildung 4.3:** Molaes Volumen der Gläser als Funktion des Ionenradius.

Es ist deutlich zu erkennen, dass einerseits das molare Volumen mit größer werdenden Alkaliionen steigt. Andererseits ist auch ersichtlich, dass dieser Effekt beim geringsten Calcium-Anteil am stärksten ausgeprägt ist. Mithin sorgen große Alkaliionen in dem ohnehin schwach vernetztem Glasnetzwerk für eine weite-

re Ausdehnung desselbigen. Dies kann unmittelbar eine Auswirkung auf die Bindungsverhältnisse zwischen den Calciumionen und dem Phosphatnetzwerk haben. Durch die Ausdehnung des Netzwerkes vergrößert sich der Abstand der Phosphatketten untereinander und folglich der Abstand zum verbrückenden Calciumion, wodurch die Bindung des Netzwerkwandlers an das Netzwerk und somit die Vernetzung im Allgemeinen geschwächt wird. Schließlich äußert sich dies in einer niedrigeren Glasübergangstemperatur.

### 4.1.1.2 Bestimmung der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie des Ionentransports in Calcium-Polyphosphat-Gläsern mittels BIIT

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, eignet sich der Bombardement Induzierte Ionentransport unter anderem dazu, elektrochemische Eigenschaften wie zum Beispiel die ionische Leitfähigkeit  $\sigma$  oder die Aktivierungsenergie des Ionentransports  $E_{Akt}$  zu bestimmen. Hierfür wurden Gläser des untersuchten Systems  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) mit einem kontinuierlichen Alkaliionenstrahl bombardiert. Dabei war die Alkaliionenspezies des Ionentrahls gleich der Spezies an Alkaliionen, welche vor dem Bombardement bereits im Glas enthalten war. Eine Ausnahme bildet hier die Untersuchung der natriumhaltigen Gläser. Die derzeit verfügbaren Natrium-Emitter können lediglich über einen kurzen Zeitraum ausreichend hohe Natrium-Ionenströme erzeugen [140]. Dieser Zeitraum war zu kurz, um temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchführen zu können, sodass die natriumhaltigen Gläser mit Kaliumionen bombardiert wurden. Es hat sich gezeigt, dass durch die kurze Messdauer die Modifikation der Probe in diesem Fall vernachlässigbar klein ist und erhaltene Ergebnisse via BIIT in sehr guter Übereinstimmung mit entsprechenden Ergebnissen der Impedanzspektroskopie sind [125]. Zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit wurde zunächst der gemessene Rückseitenstrom als Funktion der Repellerspannung aufgetragen. Der emittierte Ionenstrom war dabei stets um eine Größenordnung höher als der erwartete Rückseitenstrom, um Sättigungseffekte auszuschließen. Die Anfangssteigung der Strom-Spannungs-Kurve liefert sodann die Leitfähigkeit einer Probe, welche mittels Gleichung 3.4 in die spezifische Leitfähigkeit

übertragen werden kann. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kurven und deren detaillierte Auswertung sind in Anhang C dargestellt. Die Messung der Strom-Spannungs-Kurve wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, sodass die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  als Funktion der Temperatur betrachtet werden kann. Aus Kapitel 3.1 ist bekannt, dass der Ionentransport durch Gläser unter anderem als thermisch aktiviertes Überwinden einer Potentialbarriere durch die mobilen Ionen verstanden werden kann und durch Gleichung 2.20 beschrieben wird. Durch Auftragung des natürlichen dekadischen Logarithmus des Produktes aus spezifischer Leitfähigkeit und Temperatur gegen die reziproke Temperatur kann aus der Steigung die Aktivierungsenergie des Ionentransportes erhalten werden (s. Abbildung 3.1, Kapitel 4.1.1.3). Darüber hinaus ist es möglich mit Hilfe der Dichte (Kapitel 4.1.1.1) über die NERNST-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung 2.10) die Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. In Tabelle 4.4 sind die Leitfähigkeiten, die Diffusionskoeffizienten (jeweils bei 100 °C) und die Aktivierungsenergien des Ionentransportes der gemessenen Gläser dargestellt.

**Tabelle 4.4:** Ionische Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizienten bei 100 °C und Aktivierungsenergie des Ionentransportes der gemessenen Polyphosphatgläser.

| Glas         | $\sigma_{spez} / \text{Scm}^{-1}$ | $D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ | $E_{Akt} / \text{eV}$ |
|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Ca20Na       | 5.95E-10                          | 1.03E-14                       | 0.84                  |
| Ca30Na       | 2.57E-11                          | 6.30E-16                       | 0.92                  |
| Ca40Na       | 5.57E-14                          | 2.21E-18                       | 1.15                  |
| Ca20K [149]  | 1.19E-10                          | 2.44E-15                       | 0.84                  |
| Ca30K        | 1.50E-12                          | 4.11E-17                       | 1.00                  |
| Ca40K        | 3.43E-16                          | 1.47E-20                       | 1.34                  |
| Ca20Rb [149] | 1.75E-10                          | 3.80E-15                       | 0.80                  |
| Ca30Rb [149] | 3.92E-13                          | 1.14E-17                       | 1.05                  |
| Ca40Rb       | 1.21E-16                          | 5.55E-21                       | 1.33                  |
| Ca20Cs       | 8.33E-10                          | -                              | 0.74                  |
| Ca30Cs       | 7.10E-13                          | 2.22E-17                       | 0.94                  |
| Ca40Cs       | 6.24E-17                          | 2.92E-21                       | 1.36                  |

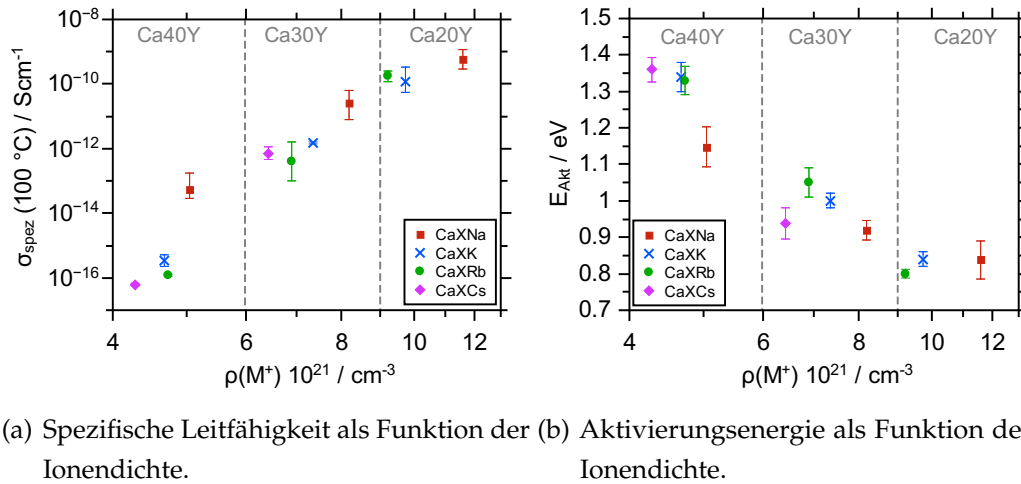
Aus den Daten in Tabelle 4.4 können die folgenden Trends abgeleitet werden: Bei steigendem Calcium-Anteil innerhalb eines Glassystems mit gleichbleibendem Alkaliion verringert sich die Leitfähigkeit und der Diffusionskoeffizient, wohingegen die Aktivierungsenergie des Ionentransportes steigt. Dabei sinkt die Leitfähigkeit innerhalb einer Alkali-Serie um vier bis sieben Größenordnungen. Die ionische Leitfähigkeit wird sehr stark von der Anzahl der mobilen Ionen im Glas beeinflusst. So existiert bislang eine Vielzahl an Datensätzen, die diese Abhängigkeit zeigen. Sowohl in verschiedensten binären Gläsern ( $x \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ ,  $x \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ ,  $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$ ) [195–198] als auch in ternären Gläsern ( $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (3-x) \text{CaO} \cdot 4 \text{SiO}_2$  [199]) wurde ein starker Anstieg der Leitfähigkeit mit größer werdendem Anteil der mobilen Ionen beobachtet. Ein subtiles Detail ist, dass in den binären Gläsern auch der Anteil an Netzwerkbildnern verändert wird. Dies hat einen unmittelbaren Einfluss auf die Struktur des Glases. Beispielsweise wird im System der  $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{P}_2\text{O}_5$ -Gläser durch eine Erhöhung des Phosphor-Anteils das  $[\text{O}]/[\text{P}]$ -Verhältnis (s. Kapitel 2.1.2) verändert. Steigt das  $[\text{O}]/[\text{P}]$ -Verhältnis von 2.8 (Ultraposphatglas) auf einen Wert von 3.25 (Polyphosphatglas), so wird aus einem gut verbrückten dreidimensionalen Netzwerk aus zufällig verteilten  $\text{Q}^2/\text{Q}^3$ -Phosphattetraedern ein Netzwerk aus  $\text{Q}^2$ -Tetraeder-Ketten mit terminalem  $\text{Q}^1$ -Tetraeder. Mithin ändert sich die Anzahl der NBOs, an welche die mobilen Ionen im Netzwerk koordinieren, wodurch die Ionenleitung als solche beeinflusst wird. Im Falle der hier untersuchten ternären Gläser bleibt jedoch der Anteil des Netzwerkbildners konstant, sodass prinzipiell die Struktur des Glases und die Anzahl an NBOs unverändert bleibt. Hier ändert sich nur die Art und die Anzahl der mobilen Ionen, welche an die NBOs koordinieren. Nichtsdestoweniger kann auch hier ein Anstieg der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Anzahl der mobilen Ionen festgestellt werden. Empirische Analysen zeigten, dass diese Abhängigkeit einem Potenzgesetz der Form

$$\sigma(c) \propto c_{M^+}^\gamma, \quad (4.2)$$

mit  $\gamma \propto 1/T$ ,

folgt [22, 200]. In Abbildung 4.4 werden die spezifischen Leitfähigkeiten der Gläser aus Tabelle 4.4 gegen die entsprechenden Ionendichten der mobilen Alkaliionen aus Tabelle 4.1 als doppellogarithmische Auftragung dargestellt. Es

kann beobachtet werden, dass sich die ionische Leitfähigkeit der untersuchten Gläser bei 100 °C entsprechend dem Potenzgesetz 4.2 zu den Alkaliionendichten verhält.



**Abbildung 4.4:** Gegenüberstellung der spezifischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie jeweils als Funktion der Ionendichte mobiler Alkaliionen. Bild nach [192] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

Einen möglichen Ansatz, um den Zusammenhang der Ionendichte mit der Leitfähigkeit zu erklären, bietet das *dynamic structure model* (DSM) [22]. Kurz zusammengefasst sagt das DSM aus, dass das Glasnetzwerk auf einen Sprung des mobilen Ions reagiert, indem es sich neu ordnet (s. Kapitel 2.3.3). Im Detail werden  $\text{M}^+$ -Ionen  $\overline{\text{M}}$ -Leerstellen besetzen. Verlässt das  $\text{M}^+$ -Ion diesen Kationen-Platz, sind drei Szenarien denkbar. Zunächst wandelt sich der  $\overline{\text{M}}$ -Platz in einen unbestimmten  $\overline{\text{C}}$ -Platz. Daraufhin kann  $\text{M}^+$  die unbestimmten  $\overline{\text{C}}$ -Plätze erneut besetzen, wofür eine bestimmte Relaxationszeit  $\tau_{\overline{\text{CM}}}$  verstreicht und eine bestimmte Energie nötig ist<sup>1</sup>. Weiterhin kann  $\text{M}^+$  in die nächsten  $\overline{\text{M}}$ -Plätze springen. In Systemen mit mehreren mobilen Ionen kann das  $\text{M}^+$ -Ion ebenfalls Kationen-Plätze eines anderen mobilen Ions besetzen. Dabei sind die schnellsten Ionensprünge möglich, wenn keine Relaxationszeit verstreichen muss oder keine Energie zur Reorganisation der Struktur aufgewendet werden muss, also wenn beispielsweise

<sup>1</sup>Die Energie wird benötigt, um die Struktur neu zu organisieren (vgl. Kapitel 2.3.3).

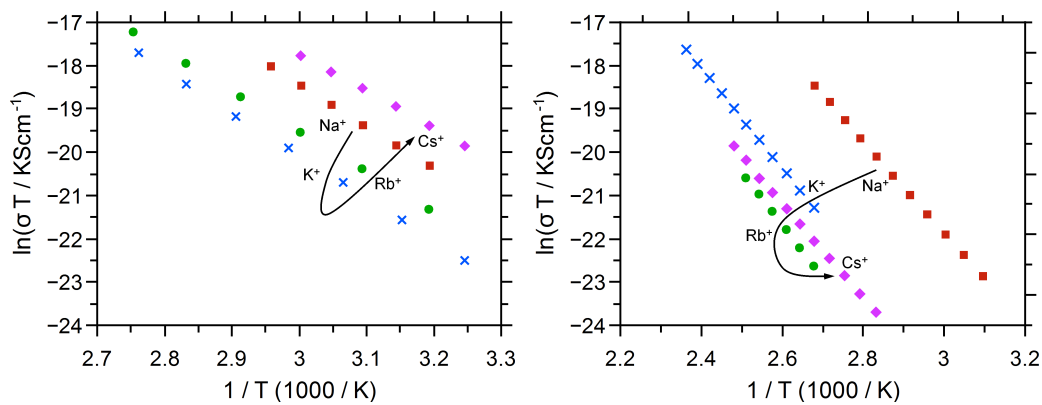
$M^+$ -Ionen in  $\overline{M}$ -Plätze springen. Die Anzahl der  $\overline{M}$ -Plätze ist dabei sehr stark abhängig von der Ionendichte  $M^+$ . Bei geringen Ionendichten bilden sich nur isolierte Cluster der  $\overline{M}$ -Plätze bis hin zu kleinen Inseln aus, sodass ein mobiles Ion  $\overline{C}$ -Plätze besetzen muss, um sich fortzubewegen [22]. Die Ionenbewegung ist entsprechend sehr langsam. Bei höheren  $M^+$ -Ionendichten bilden sich dagegen große zusammenhängende  $\overline{M}$ -Platz-Cluster, die zu einer nahezu unendlichen Anzahl an  $\overline{M}$ -Pfad führen [22]. Schließlich können in diesen Bereichen die schnellen  $M^+ \rightarrow \overline{M}$ -Sprünge stattfinden und die Diffusion der Ionen wird begünstigt. Folglich zeigen Gläser mit einer hohen Konzentration an mobilen Ionen eine sehr hohe Leitfähigkeit mit entsprechend hohen Diffusionskoeffizienten. In Abbildung 4.4(b) ist ersichtlich, dass mit steigender Ionendichte der mobilen Alkaliionen die Aktivierungsenergie für den Ionentransport sinkt. Wie oben erwähnt, sind bei geringeren  $M^+$ -Ionenkonzentration nur vereinzelt  $\overline{M}$ -Plätze im Glas verteilt, sodass das mobile Ion unbestimmte Kationen-Plätze besetzen muss. Hierfür muss eine entsprechende Energie aufgebracht werden, damit sich das Glasnetzwerk reorganisieren kann. Folglich steigt die Aktivierungsenergie bei einer geringeren  $M^+$ -Ionendichte. Des Weiteren sind  $M^+$ -Ionen bei niedrigeren Konzentrationen räumlich stärker von den favorisierten  $\overline{M}$ -Plätzen getrennt, was sich in einem schwächeren Überlappen der Coulomb-Potentiale äußert und mithin eine höhere Energie benötigt wird [201], um die  $\overline{M}$ -Plätze zu besetzen.

### 4.1.1.3 Einfluss der Netzwerkwandler auf die elektrochemischen Eigenschaften des Glases

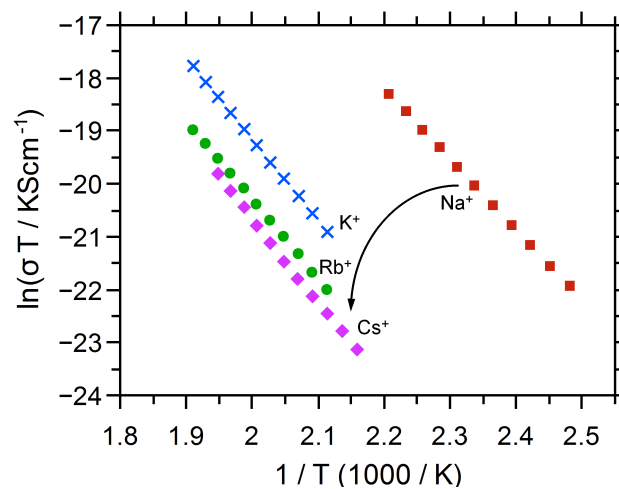
Die Aktivierungsenergie für den Ionentransport und die ionische Leitfähigkeit kann nicht nur als Funktion der Ionendichte, sondern auch als Funktion des Alkaliions als solchem betrachtet werden. NEYRET et al. zeigten im System der Borosilikatgläser ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_2\text{O}$ , mit  $M = \text{Li, Na, K, Cs}$ ) ein Abnehmen der Leitfähigkeit und Ansteigen der Aktivierungsenergie, wenn im Glassystem ein mobiles Ion mit größerem Ionenradius vorhanden ist [194]. Die Leitfähigkeit nimmt dabei in der Reihenfolge  $\sigma_{\text{Na}^+} > \sigma_{\text{K}^+} > \sigma_{\text{Rb}^+} > \sigma_{\text{Cs}^+}$  ab, wogegen der Ionenradius der mobilen Alkaliionen größer wird. Um diesen Trend auch in den hier untersuchten alkalihaltigen Calcium-Polyphosphatgläsern nachzuverfolgen,



werden die in Tabelle 4.4 gelisteten ionischen Leitfähigkeiten nun in Form einer Arrhenius-Auftragung graphisch dargestellt (s. Abbildung 4.5). Hierfür wird nach Gleichung 2.20 der natürliche Logarithmus des Produktes aus der Leitfähigkeit und der Temperatur gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Dabei wird in einem Graphen stets der molare Gehalt an Calcium- und Alkaliionen gleich gehalten und nur die Spezies an Alkaliionen unterscheidet sich.



(a) Arrhenius-Auftragung: Ca20Y-Gläser. (b) Arrhenius-Auftragung: Ca30Y-Gläser.



(c) Arrhenius-Auftragung: Ca40Y-Gläser.

**Abbildung 4.5:** Arrhenius-Auftragung der gemessenen Alkali-Calcium-Polyphosphatgläser (rote Quadrate: Na; blaue Kreuze: K; grüne Kreise: Rb; pinke Raute: Cs). Die Daten der Gläser Ca20K und Ca20/30Rb sind der Literatur entnommen [149]. Bild aus [192] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

Der in Ref. [194] gezeigte Trend der sinkenden Leitfähigkeit mit steigendem Ionenradius der mobilen Alkaliionen kann dabei nur bei Gläsern mit niedrigem Alkali-Gehalt (s. Abbildung 4.5(c)) beobachtet werden. Wird nun der jeweilige Gehalt an Alkaliionen erhöht, kann, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, beobachtet werden, dass sich der beschriebene Trend verändert. Bereits bei einem Anteil von 25 Mol-%  $M_2O$  (Ca30Y-Gläser, Abbildung 4.5(b)) verringert sich die Leitfähigkeit in der Reihenfolge  $\sigma_{Na^+} > \sigma_{K^+} > \sigma_{Cs^+} > \sigma_{Rb^+}$  und beim höchsten Gehalt an Alkaliionen mit 35 Mol-%  $M_2O$  (Ca20Y-Gläser, Abbildung 4.5(a)) kann die Reihenfolge  $\sigma_{Cs^+} > \sigma_{Na^+} > \sigma_{Rb^+} > \sigma_{K^+}$  festgestellt werden. Durch den Vergleich der exakten Werte der Leitfähigkeit aus Tabelle 4.4 können teils sehr deutliche Unterschiede hervorgehoben werden. Während bei Ca40Y-Gläsern die Leitfähigkeit von Cäsiumionen in Ca40Cs etwa der Hälfte der Leitfähigkeit von Rubidiumionen in Ca40Rb entspricht, ist bei Ca30Y Gläsern die Rubidiumionen-Leitfähigkeit doppelt so groß, wie die der Cäsiumionen-Leitfähigkeit. Am deutlichsten werden jedoch die Unterschiede, wenn die Extremfälle betrachtet werden. Bei Ca40Y Gläsern ist die Cäsium-Leitfähigkeit drei Größenordnungen niedriger als die des Natriums. Wird der Gehalt an Alkaliionen deutlich erhöht (von 15 Mol-% [Ca40Y] auf 35 Mol-% [Ca20Y]) ist die Cäsium-Leitfähigkeit fast anderthalbmal so groß wie die Leitfähigkeit der Natriumionen. NEYRET et al. begründen den oben genannten und im Borosilikatglas beobachteten Trend der sinkenden Leitfähigkeit als Funktion des Alkaliionenradius damit, dass durch ein größeres Alkaliion die Struktur des Glases geweitet wird. Dadurch besteht eine schwächere Bindung (aufgrund einer geringeren Feldstärke  $F$ , s. Tabelle 4.5) zwischen Alkaliion und NBO, wodurch sich die Polymerisation des Netzwerkes ändert, was sich in der niedrigeren Leitfähigkeit äußert [194]. Dies geht zwar mit dem hier beobachteten Verhalten der Ca40Y-Gläser einher, jedoch wird dadurch nicht das Verhalten der Ca30Y- und Ca20Y-Gläser erklärt.

**Tabelle 4.5:** Feldstärke nach Dietzel für die Alkalimetalle Na-Cs und Calcium [107].

| $F(Na^+) / \text{\AA}^{-2}$ | $F(K^+) / \text{\AA}^{-2}$ | $F(Rb^+) / \text{\AA}^{-2}$ | $F(Cs^+) / \text{\AA}^{-2}$ | $F(Ca^{2+}) / \text{\AA}^{-2}$ |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 0.25                        | 0.18                       | 0.13                        | 0.12                        | 0.35                           |

Um das Verhalten der Ca30Y- und Ca20Y-Gläser zu erklären, können thermodynamische Aspekte, bezogen auf die relevanten Energie-Terme im Glasnetzwerk, mit Hilfe des ANDERSON-STUART-Modells betrachtet werden. In diesem Modell wird beschrieben, dass zwei Energiebarrieren, (i) die Dissoziationsenergie<sup>2</sup> und (ii) die Dehnungsenergie<sup>3</sup> überwunden werden müssen, um eine Kationen-Bewegung durch den amorphen Festkörper zu ermöglichen [108]. Dies kann beispielsweise direkt bei den Ca20Y- und Ca40Y-Gläsern mit den mobilen Alkaliionen Natrium und Cäsium angewendet werden. Im Falle der Ca20Y-Gläser, welche bereits eine sehr geringe Vernetzung aufweisen, wird das Glasnetzwerk zusätzlich durch die hohe Anzahl an großen Cäsiumionen geweitet, sodass die Dehnungsenergie minimiert wird. Darüber hinaus hat das Cäsiumion die geringste Feldstärke und somit die schwächste Bindungsstärke zu den NBOs. Mithin ist auch die benötigte Dissoziationsenergie vergleichsweise gering, was im Gesamten zu einer hohen Cäsium-Leitfähigkeit führt. Wird nun der Gehalt an Alkaliionen verringert, erhöht sich entsprechend der Anteil an Calciumionen und schließlich der Vernetzungsgrad. Die Konsequenz ist, dass eine höhere Dehnungsenergie aufgebracht werden muss, um den größeren Cäsiumionen (im Vergleich zu kleinen Natriumionen) eine entsprechende Mobilität zu ermöglichen: Die Leitfähigkeit ist geringer. Weiterhin muss beachtet werden, dass es sich hier im Gegensatz zu den beschriebenen binären Borosilikatgläsern um ternäre Gläser mit zwei unterschiedlichen Netzwerkwandlern handelt, welche jedoch gleichermaßen einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften haben. Sehr deutlich wird dies, wenn die absoluten Werte für die Leitfähigkeit von Ca40Y-Gläsern betrachtet werden. Hier unterscheiden sich die Leitfähigkeit des Kalium-, Rubidium und Cäsium-Glases nur um etwa eine Größenordnung, wohingegen die Leitfähigkeit des Natrium-Glases um zwei bis drei Größenordnungen höher ist. Insofern ist es notwendig, die beobachteten Trends auch im Hinblick auf den Netzwerkwandler Calcium zu diskutieren. Hierfür werden die spezifischen Leitfähigkeiten und die Aktivierungsenergien als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{M}^+$  in Abbildung 4.6 dargestellt. Die beobachteten Trends sind in Tabelle 4.6 kurz zusammengefasst. Wie erwartet, kann für das Glassystem im Gesamten kein

---

<sup>2</sup>Energie, um die Bindung zw. Kation und NBO zu brechen (s. Kapitel 2.3.3).

<sup>3</sup>Energie, um das Glasnetzwerk zu weiten (s. Kapitel 2.3.3).

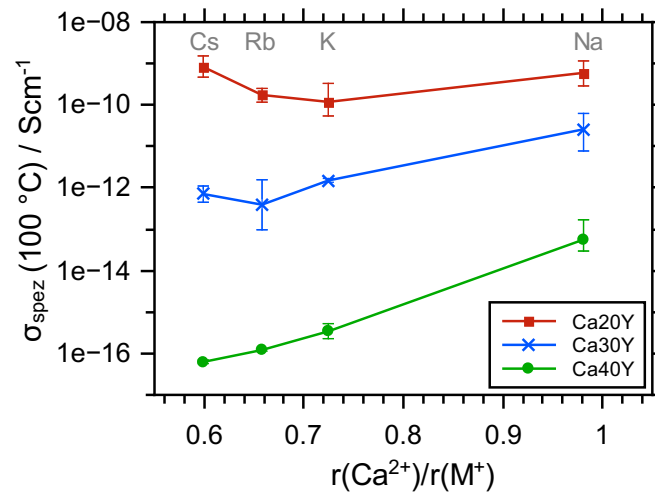
eindeutiger Trend beobachtet werden. Stattdessen muss für jedes Glassystem bei gleichem molaren Verhältnis der Alkaliionen und Calcium ein eigener Trend beschrieben werden. Der zunächst erwartete und aus der Literatur [194, 202, 203] bekannte Trend, dass mit steigendem Ionenradius der Alkaliionen auch die Aktivierungsenergie steigt, kann nur im System der Ca40Y-Gläser beobachtet werden, aufgrund des Zusammenspiels aus Art und Menge des Alkaliions. Durch größere Alkaliionen wird das Glasnetzwerk zusätzlich expandiert, wodurch der Ionen-transport erleichtert wird. Je weniger große Alkaliionen vorhanden sind, desto geringer ist die Expansion und die Ionenleitfähigkeit. Weiterhin fällt auf, dass die ionische Leitfähigkeit im Ca20Na-Glas höher ist, als im Ca20K-Glas, obwohl deren Aktivierungsenergien für den Ionentransport gleich sind.

**Tabelle 4.6:** Trend der Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie bei steigendem Verhältnis der Ionenradien  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{M}^+$ .

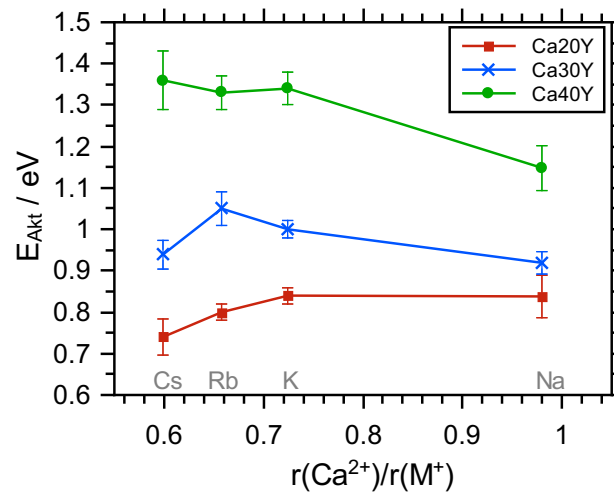
| Glas-System | Trend $\sigma_{\text{spez}}$              | Trend $E_{\text{Akt}}$                   |
|-------------|---|--|
| Ca20Y       | fallend mit lokalem Minimum bei Kalium    | monoton steigend                         |
| Ca30Y       | steigend mit lokalem Minimum bei Rubidium | fallend mit lokalem Maximum bei Rubidium |
| Ca40Y       | streng monoton steigend                   | fallend mit lokalem Maximum bei Kalium   |

Eine Sonderstellung muss demzufolge das Natriumion innehaben, da dessen Ionenradius sehr stark dem Ionenradius von Calcium ähnelt. Folglich tritt durch das Vorhandensein von Natriumionen keine zusätzliche Weitung des Glasnetzwerkes ein. Dies ginge mit der Überlegung einher, dass die Leitfähigkeit des Erdalkaliions stärker ins Gewicht fällt, sobald sich die Ionenradien der Erd- und Alkaliionen gleichen. Mittels Dynamisch Mechanischer Thermo-Analyse (DMTA)<sup>4</sup> ist es möglich,

<sup>4</sup>Bei der DMTA wird eine sinusförmig, oszillierende Kraft an die Probe angelegt und die verursachte Deformation gemessen.



(a) Spezifische Leitfähigkeit als Funktion des Radius-Verhältnisses.



(b) Aktivierungsenergie als Funktion des Radius-Verhältnisses.

**Abbildung 4.6:** Spezifische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie als Funktion des Verhältnisses der Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{M}^+$ . Bild nach [192] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

die Ionenbewegungen im amorphen Festkörper zu studieren, indem der mechanische Verlustfaktor  $\tan\delta$  gegen die Temperatur aufgetragen wird [107, 204, 205]. In [107] wird auf diese Weise eine Kurve mit zwei lokalen Maxima erhalten, wobei das erste Maximum, der Niedrigtemperatur-Peak (NTP), die Bewegung schneller

Kation beschreibt und das zweite Maximum, der Hochtemperatur-Peak (HTP), eine gekoppelte Bewegung der schnellen Alkali- und langsameren Erdalkaliionen darstellt. Dabei wurde im System  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$  mittels DMTA eine Aktivierungsenergie des HTP von  $175 \pm 7 \text{ kJ/mol}$  ermittelt, welche gut mit der durch Tracer-Diffusions-Experimenten erhaltenen Aktivierungsenergie der Calcium-Diffusion von  $185 \pm 21 \text{ kJ/mol}$  übereinstimmt [206, 207]. Weiterhin konnte im System  $(1-x)\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot n\text{SiO}_2$  (mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  und  $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) die Bewegung der Alkaliionen und Erdalkaliionen untersucht werden, wobei im Folgenden die Bewegung der langsameren Erdalkaliionen im Vordergrund stehen soll. Wird der HTP als Funktion der Radienverhältnisse  $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^+$  dargestellt, kann in der resultierenden Kurve ein Minimum bei einem Radienverhältnis nahe 1 beobachtet werden [107], was einer erhöhten Calcium-Mobilität entspricht. Jedoch entspricht laut Ref. [107] die Calcium-Mobilität keiner Bewegung entlang einer quasistatischen Potentiallandschaft, sondern vielmehr wird durch die Bewegung der Alkaliionen lokal eine Potentialänderung verursacht, welche die Bewegung der Calciumionen begünstigt. Mithin erhöht sich die Calcium-Bewegung mit steigendem Anteil der Alkaliionen. Eine mögliche Erklärung liefert hier ebenfalls das DSM. Dabei bilden Netzwerkwandler bereits bei der Glas-synthese ihre spezifischen Kationen-Plätze, wobei diese sich sehr ähneln, wenn die eingesetzten Netzwerkwandler, wie zum Beispiel Natriumionen und Calciumionen, ähnliche Ionenradien haben [107]. Als Konsequenz ist es dann dem langsameren Calciumion möglich,  $\overline{\text{Na}}$ -Plätze zu besetzen, was zu einer höheren Calcium-Mobilität führt. Die Mobilität von Erdalkaliionen wurde ebenfalls intensiv im Glassystem  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2 \text{R}_2\text{O} \cdot 4 \text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ;  $\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) mittels Radiotracer-Methode untersucht [208, 209]. Unter Anwendung des Mischalkaliefektes MAE und Übertragung auf ein Alkali-Erdalkali-System, werden zwei Situationen im Hinblick auf die Koordination an NBOs und die Verteilung der Potentialtöpfe (also energetisch günstige Kationen-Plätze) herausgearbeitet. Für  $r_{\text{R}^{2+}}/r_{\text{M}^+} > 1$  gilt, dass durch kleine Alkaliionen das Netzwerk dichter wird und aufgrund der dadurch entstandenen Vielzahl an Engstellen die Mobilität des Erdalkaliions reduziert ist. Die Aktivierungsenergie steigt. Im umgekehrten Fall, also  $r_{\text{R}^{2+}}/r_{\text{M}^+} < 1$ , besetzt das kleine Erdalkaliion Kationen-Plätze mit tiefen Potentialtöpfen, denn aufgrund deren Ladungs- und Größenverhältnisse können

sie sich stärker den negativ geladenen NBOs annähern, als die Alkaliionen [209]. Wiederum steigt die Aktivierungsenergie. Aus diesen Annahmen lässt sich konkludieren, dass der Ionentransport begünstigt wird, je eher sich die Ionengrößen  $r_{R^{2+}}$  und  $r_{M^{+}}$  angleichen, resultierend in einem Minimum der Aktivierungsenergie nahe 1.

Schließlich kann angenommen werden, dass bei Ca40Y-Gläsern (Abbildung 4.5(c)) die höhere Leitfähigkeit des Ca40Na-Glases durch eine gekoppelte Bewegung der Natrium- und Calciumionen verursacht wird. Bei Ca30Y-Gläsern (Abbildung 4.5(b)) kann dieses Verhalten ebenfalls angenommen werden. Darüber hinaus kommt es aufgrund der Größe und Anzahl der Cäsiumionen zu einer Weitung des Netzwerkes, sodass der Transport der Cäsiumionen im Vergleich zu Rubidiumionen verstärkt ist. Dieser Effekt verstärkt sich, je weniger Calcium im Glas vorhanden ist, sodass im Ca20Y-Glas (Abbildung 4.5(a)) der Rubidium- und Cäsiumionentransport begünstigt wird, wohingegen die gekoppelte Bewegung der Calciumionen und Alkaliionen eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint.

### 4.1.1.4 Qualitative Betrachtung der $\text{Ca}^{2+}$ -Bewegung via BIIT und ToF-SIMS

Zur BIIT-Analyse der Calcium-Bewegung innerhalb des Glassystems  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) sind Bombardements über einen längeren Zeitraum durchgeführt worden. Dabei wurde das untersuchte Glas auf eine Temperatur erhitzt, bei der es eine Leitfähigkeit von etwa  $1 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$  besitzt, welche vor dem eigentlichen Experiment mittels Strom-Spannungs-Kurve ermittelt wurde (s. Anhang C). Das Quellpotential (und damit das maximal mögliche Oberflächenpotential an der Probe) wurde so gewählt, dass der Potentialabfall durch die Probe  $150 \text{ V/mm}$  betrug und es wurden Alkaliionen entsprechend einer Ladung von  $5 \text{ mC}$  in das Material eingetragen. Dabei wurde das Emittiermaterial so gewählt, dass ausschließlich die Alkaliionen emittiert werden, welche vor dem Bombardement bereits im Glas enthalten waren. Der bombardierte Bereich wurde mit Hilfe einer Stahl-Maske definiert und entsprach einer Fläche von  $0.5 \text{ cm}^2$ . Unmittelbar nach der BIIT-Messung wurde das Konzentrationsprofil der Gläser mittels flugzeitaufgelöster Sekundärionen Massenspektrometrie bestimmt

und hinsichtlich des Alkali- und Calciumionentransports analysiert. Bis zum Abschluss dieser Arbeit standen nur Natriumemitter zur Verfügung, die über kurze Zeiträume stabile  $\text{Na}^+$ -Ströme ermöglichten. Für die hier durchgeführten Messungen war diese Zeitspanne zu kurz, sodass bereits vorhandene Messungen der Natrium-Gläser mit Kaliumionen-Bombardements aus Ref. [147] unter neuen Gesichtspunkten ausgewertet wurden. In Tabelle 4.7 sind die jeweiligen Messparameter dargestellt.

**Tabelle 4.7:** Messparameter der nativen Langzeit-Bombardements. Die Messungen der CaXNa-Gläser wurden mittels Kalium-Bombardement durchgeführt.

| Glascode     | $d / \mu\text{m}$ | $U_R$  | $\sigma / \text{Scm}^{-1}$ | $\Delta\sigma_{\text{soll}} / \%$ | $Q / \text{mC}$ |
|--------------|-------------------|--------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| Ca20Na [147] | 922               | 98     | $*5.92 \cdot 10^{-10}$     | -                                 | 20.4            |
| Ca30Na [147] | 1546              | 100    | $*5.95 \cdot 10^{-10}$     | -                                 | 2.82            |
| Ca40Na [147] | 428               | 100    | $*5.95 \cdot 10^{-10}$     | -                                 | 0.52            |
| Ca20K        | 799               | 119.85 | $1.02 \cdot 10^{-11}$      | 2.4                               | 5.00            |
| Ca30K        | 576               | 86.4   | $1.05 \cdot 10^{-11}$      | 5.0                               | 5.00            |
| Ca40K        | 477               | 71.55  | $1.00 \cdot 10^{-11}$      | 0.4                               | -               |
| Ca20Rb       | 479               | 71.85  | $8.52 \cdot 10^{-12}$      | 14.8                              | 1.00            |
| Ca30Rb       | 450               | 67.5   | $7.44 \cdot 10^{-12}$      | 25.6                              | 5.00            |
| Ca40Rb       | 488               | 73.2   | $9.99 \cdot 10^{-12}$      | 0.1                               | 2.79            |
| Ca20Cs       | 1068              | 160.2  | $1.07 \cdot 10^{-11}$      | 6.6                               | 5.00            |
| Ca30Cs       | 168               | 25.2   | $1.90 \cdot 10^{-11}$      | 89.8                              | 5.00            |
| Ca40Cs       | 421               | 63.15  | $1.08 \cdot 10^{-11}$      | 7.5                               | 2.50            |

\*Vor der Messung wurde die Leitfähigkeit nicht kontrolliert. Es handelt sich hier um einen extrapolierten Wert aus den Daten aus Kapitel 4.1.1.2.

Mit Hilfe des *dynamic structure model* (DSM) konnte bereits gezeigt werden, dass ein Ion M nach einem thermisch aktivierten Sprung einen  $\bar{\text{M}}$ -Platz besetzen kann. Im Falle eines binären Alkali-Polyphosphatglases kann also angenommen werden, dass ein eingetragenes Alkaliion (z.B. durch die BIIT-Methode) ein im Glas enthaltenes Alkaliion eins zu eins ersetzt. An der Grenzschicht Glas-Elektrode wird mithin ein Alkaliion neutralisiert, sodass zum einen das Glas elektrisch neutral und zum anderen die Ionendichten im Glas entsprechend der Erhaltungsgesetze



konstant bleiben. Soll berücksichtigt werden, dass sich im hier untersuchten Glassystem auch das bivalente Calciumion bewegt, muss zunächst die Frage geklärt werden, nach welchem Mechanismus der Calciumionentransport abläuft. Hierfür wurden in Ref. [210] zwei Szenarien vorgestellt. Im ersten Fallbeispiel wird ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion durch ein Alkaliion ersetzt. Dieses scheint jedoch nicht realistisch, da sich in diesem Fall im Glas eine negativ geladene Zone im Bereich der Glasoberfläche ausbilden würde, die zu derart hohen Feldern führt, dass die Durchschlagsfestigkeit des Glases um Größenordnungen überstiegen worden wäre. Da es jedoch keine Anzeichen für einen elektronischen Durchschlag, beziehungsweise Elektronenbewegung gibt, wurde das zweite Fallbeispiel als wahrscheinlicher erachtet, bei dem ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion durch zwei Alkaliionen ersetzt wird [210]. Im Gegensatz zum bereits dargestellten Normierungsverfahren (Kapitel 3.2.5) wurden folglich die erhaltenen Konzentrationsprofile nach Gleichungen 4.3-4.5 unter Berücksichtigung der Ladungsneutralität normiert

$$\frac{\rho_{\text{Na}^+}^0}{\rho_{\text{Na}^+}^0 + \rho_{\text{Ca}^{2+}}^0} = a \cdot I_{\text{Na}^+, \text{bulk}}, \quad (4.3)$$

$$\frac{\rho_{\text{Ca}^{2+}}^0}{\rho_{\text{Na}^+}^0 + \rho_{\text{Ca}^{2+}}^0} = b \cdot I_{\text{Ca}^{2+}, \text{bulk}}, \quad (4.4)$$

$$a \cdot I_{\text{Na}^+, \text{bulk}} + b \cdot I_{\text{Ca}^{2+}, \text{bulk}} = 1, \quad (4.5)$$

mit  $\rho$ : Ladungsdichte.

Im Fall der  $\text{CaXNa}$ -Gläser, welche mit Kalium bombardiert wurden, gilt weiterhin, dass in der Diffusionszone  $z$  ebenfalls Ladungsneutralität vorherrscht

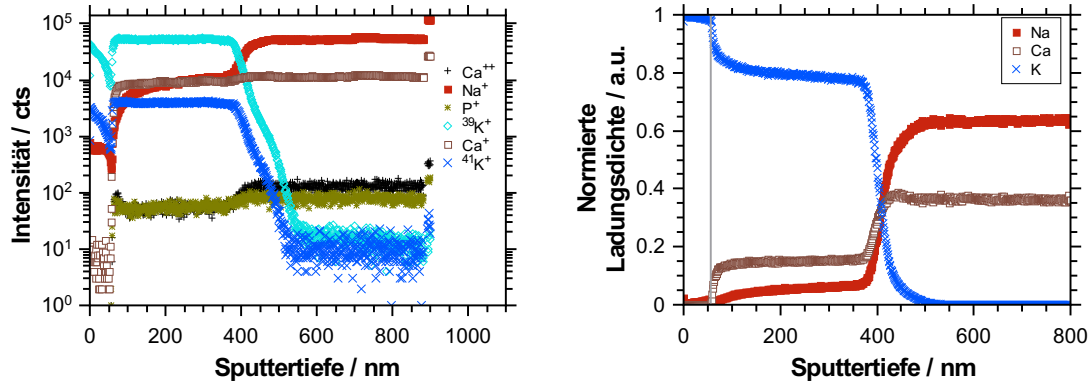
$$q_{\text{Na}^+}(z) + q_{\text{Ca}^{2+}}(z) + q_{\text{K}^+}(z) = q_{\text{Na}^+}^0 + q_{\text{Ca}^{2+}}^0, \quad (4.6)$$

$$aI_{\text{Na}^+}(z) + bI_{\text{Ca}^{2+}}(z) + cI_{\text{K}^+}(z) = 1. \quad (4.7)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $c$  wurde mit Hilfe der Minimierung der Summe der Fehlerquadrate entsprechend Gleichung 3.21 ermittelt. Schließlich wurde jedes Ionensignal durch das Summensignal aller betrachteten Elemente dividiert (vgl. Kapitel 3.2.5). In Abbildung 4.7 sind die erhaltenen unbearbeiteten Daten den normierten Daten am Beispiel des Kaliumionen-Bombardements eines

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Ca20Na-Glases gegenübergestellt. Die ermittelten Ladungsdichten (Tabelle D.1) im Ca20Na-Glas betragen für Natrium  $\rho_{\text{Na}^+}^0 = 1.86 \cdot 10^3 \text{ C/cm}^3$  und für Calcium  $\rho_{\text{Ca}^{2+}}^0 = 1.06 \cdot 10^3 \text{ C/cm}^3$ .



(a) Unbearbeitetes Tiefenprofil.

(b) Auf Ladungsdichte normiertes Konzentrationsprofil.

**Abbildung 4.7:** Konzentrationsprofil des mit Kalium bombardierten Ca20Na-Glases (Messung: Position C). Die graue Linie im normierten Profil ist stellvertretend für den Wendepunkt des  $\text{P}^+$ -Signals.

Zunächst kann in den logarithmisch aufgetragenen Daten beobachtet werden, dass Kaliumionen in das Glas inkorporiert wurden, wodurch ein Teil der nativen Natriumionen und ebenfalls ein Teil der Calciumionen verdrängt wurden. Durch Integrieren der normierten Ionen-Signale kann schließlich ermittelt werden, welche Ladung in das Glas, bezogen auf die jeweilige ToF-SIMS-Messung mit einer Analysefläche von  $100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ , in Form von Kalium eingetragen wurde und inwieweit Natrium und Calcium verdrängt wurden. In Tabelle 4.8 sind die eingetragene Menge an  $\text{K}^+$  und die verdrängten Mengen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  je als Ladungsmenge für das Experiment K@Ca20Na für verschiedene ToF-SIMS-Messpositionen zusammengefasst. Die entsprechenden Konzentrationsprofile sind dem Anhang D zu entnehmen.

Wie in Ref. [147] berichtet, fand die BIIT-Messung K@Ca20Na im Sättigungsbereich statt. Folglich war die Oberfläche des Glases durch die adsorbierten Kaliumionen nicht homogen aufgeladen. Dies zeigt sich auch in der Analyse der Tiefenprofile an verschiedenen Orten der bombardierten Fläche. Ortsabhän-

**Tabelle 4.8:** Eingetragene und verdrängte Ladungsmengen entsprechend der Anzahl der Alkali- und Erdalkaliionen im Experiment K@Ca20Na.

| Position | $Q(K^+) / \mu\text{C}$ | $Q(Na^+) / \mu\text{C}$ | $Q(Ca^{2+}) / \mu\text{C}$ | Anteil $Q(Ca^{2+}) / \%$ |
|----------|------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| A        | 3.11                   | -2.29                   | -0.82                      | 26.4                     |
| B        | 5.18                   | -4.02                   | -1.16                      | 22.4                     |
| C        | 8.17                   | -6.10                   | -2.07                      | 25.3                     |
| E        | 4.35                   | -3.10                   | -1.25                      | 28.7                     |

gig kann beobachtet werden, dass sich die Menge an eingetragenen Kalium (und damit auch die Tiefe der Kalium-Diffusionsfront) signifikant unterscheidet. Weiterhin wird beobachtet, dass die eingetragenen Kaliumionen Natrium- und Calciumionen verdrängen. Der Anteil an verdrängten Calciumionen ist dabei unabhängig von der Menge an eingetragenen Kalium und unabhängig von der Messposition relativ ähnlich zueinander und beträgt im Mittel 25.7%. Wird die anteilige Menge an verdrängtem Calcium in Gläsern mit unterschiedlichem Calcium-Gehalt verglichen (Tabelle 4.9), so ist zu beobachten, dass bereits im Ca30Na-Glas durchschnittlich etwa 16%-Punkte mehr Calciumionen im Vergleich zum Ca20Na-Glas verdrängt werden.

Bei den anteilig verdrängten Ladungsmengen von Calcium im Ca40Na-Glas wird festgestellt, dass der Anteil stark im Bereich von 30% bis 54% schwankt. Diese Werte sind aufgrund der geringen Ladungsmenge und der Bestimmung des Glasanfangs mit Hilfe des Wendepunktes des Phosphor-Signals stark fehlerbehaftet. Allerdings zeigt sich bei den durchgeführten Bombardements bei kalium-, rubidium-, und cäsiumhaltigen Gläsern, dass sich der Trend fortzusetzen scheint, dass mit größer werdendem Calcium-Anteil im Glas auch der Beitrag des Calciumions zur Gesamtleitfähigkeit steigt, was mit den entsprechenden Ladungsmengen (vgl. Tabelle 4.10) im Ansatz gezeigt werden kann.

Wird jedoch der gefundene Wert für die verdrängte Ladungsmenge von Calcium vom kleinen Analysebereich von  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  auf die gesamte, bombardierte Fläche von  $0.5 \text{ cm}^2$  extrapoliert, wird bei den Experimenten K@Ca20K und K@Ca30K eine verdrängte Ladungsmenge an Calciumionen von 6.0 mC und 9.3 mC gefunden. Die mittels Strom-Zeit-Kurve bestimmte Ladung betrug jedoch 5 mC. Da

**Tabelle 4.9:** Eingetragene und verdrängte Ladungsmengen entsprechend der Anzahl der Alkali- und Erdalkalitionen in den Experimenten K@Ca30Na und K@Ca40Na.

| Position | $Q(K^+) / \mu C$ | $Q(Na^+) / \mu C$ | $Q(Ca^{2+}) / \mu C$ | Anteil $Q(Ca^{2+}) / \%$ |
|----------|------------------|-------------------|----------------------|--------------------------|
| Ca30Na   |                  |                   |                      |                          |
| E        | 1.93             | -1.11             | -0.82                | 42.5                     |
| N        | 0.72             | -0.43             | -0.29                | 40.3                     |
| O        | 1.92             | -1.10             | -0.82                | 42.7                     |
| Ca40Na   |                  |                   |                      |                          |
| A        | 0.35             | -0.16             | -0.19                | 54.3*                    |
| D        | 0.46             | -0.31             | -0.14                | 30.4*                    |
| E        | 0.2              | -0.13             | -0.07                | 35.0*                    |
| F        | 0.15             | -0.09             | -0.06                | 40.0*                    |

\*Aufgrund der geringen Ladungsmengen sind diese Werte stark fehlerbehaftet.

die extrapolierte Menge an verdrängtem Calcium diesen Wert deutlich übersteigt, kann davon ausgegangen werden, dass die Messung im Sättigungsbereich stattfand und lokal unterschiedliche Ladungsmengen deponiert werden. Auch die Strom-Spannungs-Kurven (Anhang C) zeigen, dass ein Teil der Messungen im Sättigungsbereich durchgeführt wurde. Somit ist das exakte Oberflächenpotential nicht bekannt. Unter der Annahme, dass ein ohmsches Verhalten vorliegt, sollte sich das Verhältnis der Beiträge der Alkali- und der Calciumionen zur Gesamtleitfähigkeit aufgrund der linearen Strom-Spannungs-Beziehung nicht ändern. Folglich können zwar die Ladungsmengen von eingetragenen und verdrängtem Ion, die in Tabelle 4.8 aufgeführt sind, sehr gut miteinander verglichen werden, jedoch kann die über Strom-Zeit-Kurven ermittelte Ladung der Experimente aus Tabelle 4.9 nicht direkt mit der Ladung, welche aus den normierten Konzentrationsprofilen ermittelt wurde, verglichen werden, da die lokal eingetragene Menge an Kaliumionen nicht bestimmt werden kann. Also kann zwar mit Hilfe der hier gezeigten Daten die Aussage getroffen werden, dass auch Calciumionen zur Leitfähigkeit beitragen, jedoch kann von den transportierten Ladungsmengen nicht unmittelbar auf die Mobilität der Calciumionen geschlossen werden. Deutlich wird dies am Beispiel der Kaliumionen-Bombardements des Ca20Na- und des Ca30Na-Glases (s. Abbildung 4.7(b)). Während in den Diffusionszonen

**Tabelle 4.10:** Langzeit-Experimente an CaXK-, CaXRb- und CaXC<sub>s</sub>-Gläsern, welche mit der gleichen Alkaliionenspezies bombardiert wurden, die bereits vor dem Start des Experimentes im Glas enthalten war. Die über die Strom-Zeit-Kurven ermittelte Ladung bezieht sich dabei auf die gesamte bombardierte Fläche (0.5 cm<sup>2</sup>) und die mittels Konzentrationsprofil ermittelte Ladung auf einen Analysebereich von  $1 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>.

| Glas   | $Q(I - t) / \text{mC}$ | $Q_{\text{Überschuss}}(M^+) / \mu\text{C}$ | $Q(\text{Ca}^{2+}) / \mu\text{C}$ |
|--------|------------------------|--|-----------------------------------|
| Ca20K  | 5.00                   | 1.20                                       | -1.20                             |
| Ca30K  | 5.00                   | 1.84                                       | -1.84                             |
| Ca40K  | -                      | -  | -                                 |
| Ca20Rb | 1.00                   | -  | -                                 |
| Ca30Rb | 5.00                   | 0.08                                       | -0.08                             |
| Ca40Rb | 2.79                   | 0.19                                       | -0.19                             |
| Ca20Cs | 5.00                   | -  | -                                 |
| Ca30Cs | 5.00                   | 0.06                                       | -0.06                             |
| Ca40Cs | 2.50                   | 0.22                                       | -0.22                             |

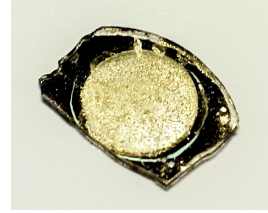
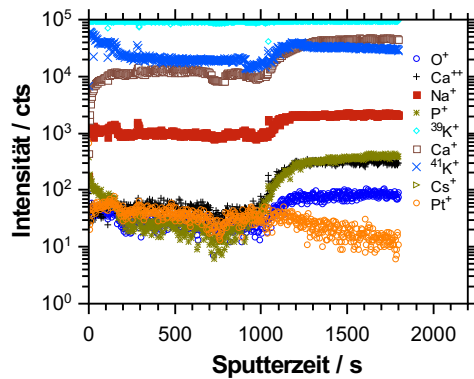
(Ca20Na: 60 nm - 500 nm; Ca30Na: 19 nm - 130 nm) bis zu 75% der Natriumionen verdrängt werden, können lediglich 46% der Calciumionen verdrängt werden, so dass angenommen werden kann, dass der Diffusionskoeffizient der Natriumionen deutlich größer sein muss als der Diffusionskoeffizient der Calciumionen, was mit Hilfe von numerischen Simulationen auf Basis der NERNST-PLANK-POISSON-Gleichungen bei einem vergleichbaren Experiment bereits in Ref. [210] gezeigt werden konnte. Dort ist der Diffusionskoeffizient von  $\text{Ca}^{2+}$  bei einer Ionendichte im Bulk des Glases nur etwa ein Drittel so groß wie der des Alkaliions bei entsprechender Ionendichte.

Unter der Voraussetzung, dass ein  $\text{Ca}^{2+}$  durch zwei  $\text{K}^+$ -Ionen ersetzt wird, muss sich zwangsläufig die Struktur des Glases ändern. Die untersuchten Polyphosphatgläser bestehen grundsätzlich aus  $\text{Q}^2$ -Ketten mit terminalen  $\text{Q}^1$ -Tetraedern (s. Kapitel 2.1.2), an deren NBOs die Netzwerk wandler  $\text{M}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  koordinieren. In den vorangegangenen Kapiteln wurde bereits gezeigt, dass die unterschiedlich

starke Koordination Auswirkungen auf die Materialeigenschaften hat, wie am Beispiel der Glasübergangstemperatur gezeigt werden konnte, und damit auch Auswirkungen auf die Struktur hat. Es liegt also nahe, dass sich durch den Austausch eines  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions durch zwei  $\text{M}^+$ -Ionen die Struktur des Glasnetzwerkes ändert. Die Stufe im  $\text{P}^+$ -Signal in Abbildung 4.7(a) könnte damit erklärt werden, was in Ref. [131] näher behandelt werden soll. Dort wird mittels ToF-SIMS systematisch das  $\text{P}^+$ -Konzentrationsprofil zusammen mit den Fragmenten  $\text{PO}_x^+$  analysiert, um etwaige Strukturänderungen genauer zu untersuchen.

Neben den Konzentrationsprofilen an der Frontseite eines bombardierten Glases wurde nach dem Kalium-Bombardement des Ca20K-Glases auch eine Tiefenprofilierung von der platinieren Rückseite durchgeführt, um den Ionentransport näher zu untersuchen. Zunächst ist in Abbildung 4.8(a) zu erkennen, dass bereits in der Platinschicht (bis etwa 1000 s Sputterzeit) die Elemente des Glases detektiert werden. Nach dem Bombardement des Glases konnte festgestellt werden, dass sich die aufgedampfte Platinschicht teilweise im Bereich der bombardierten Fläche ablöste, wie in Abbildung 4.8(b) zu sehen ist. Dadurch wurden während der ToF-SIMS-Messung die Platin-Elektrode und das eigentlich darunter liegende Glas gleichzeitig untersucht, was die erhöhten Ionensignale der Elemente des Glases innerhalb der Platin-Schicht erklärt. Im weiteren Verlauf des Konzentrationsprofils ist zu erkennen, dass ab 1000 s Sputterzeit die Ionensignale der Glas-Elemente stark ansteigen, was die Elektroden-Glas-Grenze anzeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass das Kaliumionensignal im Vergleich zu den anderen Elementen einen anderen Verlauf zeigt.

An der Platin-Glas-Grenzschicht kann durch das Konzentrationsprofil beobachtet werden, dass das  $^{41}\text{K}^+$ -Ionensignal zunächst ansteigt und dann wieder abfällt, je tiefer in das Glas hinein profiliert wird, während die restlichen Ionensignale des Glases (z.B.:  $\text{P}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ) unmittelbar nach dem Anstieg ihr entsprechendes Bulk-niveau erreichen. Bereits in Kapitel 3.1.1 wurde dargelegt, dass mittels Ionenbombardement der Ionentransport im Festkörperelektrolyten induziert wird und an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht eine Neutralisation der Ionen stattfindet. Übertragen auf die Beobachtungen aus Abbildung 4.8(a) bedeutet das, dass im vorliegenden Fall hauptsächlich Kalium als mobilste Ionenspezies an der Platin-Elektrode neutralisiert wird. Die Ausbildung einer kaliumhaltigen



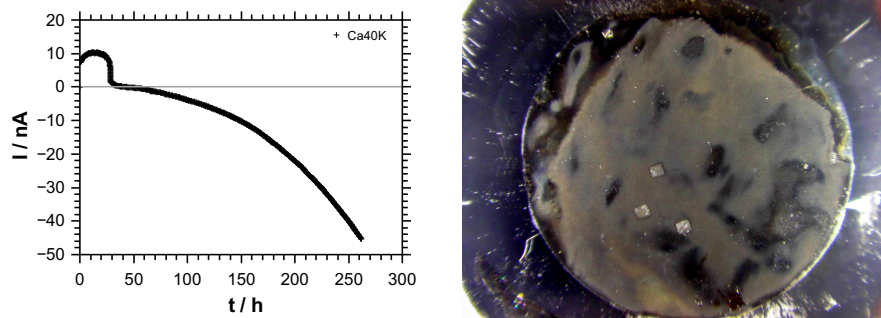
(a) Konzentrationsprofil Elektroden-seite.

(b) Fotografie des Ca20K-Glases nach dem Bombardement.

**Abbildung 4.8:** Langzeit- $K^+$ -Bombardement eines Ca20K-Glases mit platinierter Rück-seitenelektrode - Tiefenprofilierung und Fotografie nach dem Bombardement.

Interphase kann sich schließlich unmittelbar auf die Adhäsion der auf das Glas aufgedampften Platinelektrode auswirken, wodurch sich diese zum Teil ablösen kann.

Durch die Daten aus Tabelle 4.7 wird deutlich, dass bei insgesamt vier Experimenten die geplante Ladung von 5 mC nicht eingetragen werden konnte. Unter der Voraussetzung, dass die Temperatur des Glases und somit auch dessen Widerstand und die Beschleunigungsspannung der Alkaliionen konstant sind und der Referenzstrom um Größenordnungen höher ist, wird erwartet, dass der Rückseitenstrom gemäß des ohmschen Gesetzes ebenfalls konstant bleibt. In Abbildung 4.9(a) ist der Strom-Zeit-Verlauf des Bombardements K@Ca40K dargestellt. Es ist zu erkennen, dass nach einer Bombardierungszeit von etwa 26 Stunden der gemessene Rückseitenstrom stark einbricht und ab etwa 43 Stunden negativ wird, obwohl über die gesamte Dauer des Experimentes ein annähernd konstanter Strom durch das Glas erwartet wurde. Die Kontrolle des Referenz-Stromes zeigt, dass dieser ausreichend hoch im Bereich von 100 nA - 350 nA war. Ein ähnliches Verhalten wurde bei den Bombardements der Gläser Ca20Rb, Ca40Rb und Ca40Cs beobachtet. Darüber hinaus wurde nach dem Bombardement eine schwarze Schicht entsprechend der bombardierten Fläche auf dem Glas beobachtet (Abbildung 4.9(b)). Die Umkehrung des Stromflusses von positiven zu



(a) Strom-Zeit-Verlauf des Experimentes K@Ca40K. (b) Fotografie des Ca40K-Glases nach dem Bombardement.

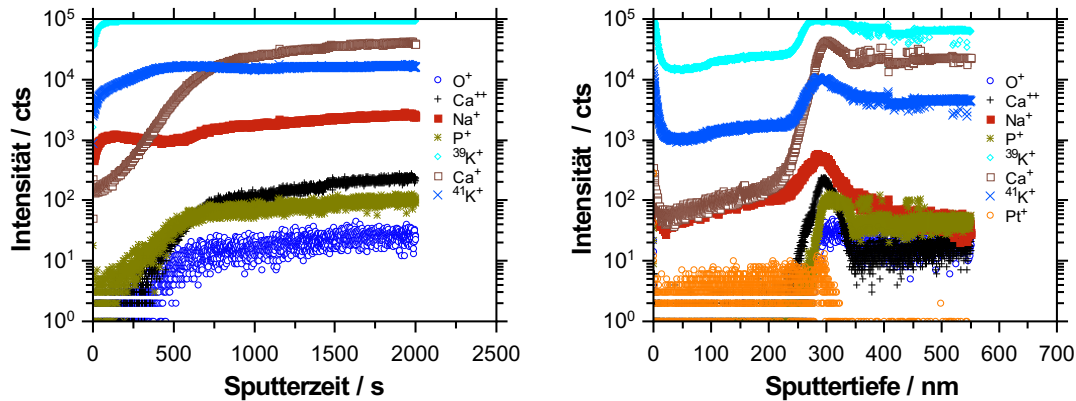
**Abbildung 4.9:** Langzeit- $K^+$ -Bombardement eines Ca40K-Glases.

negativen Strömen lässt darauf schließen, dass neben der Reduktion der mobilen Alkaliionen auch andere Reaktionen, wie beispielsweise die Oxidation des Sauerstoffs, bei der Elektronen abgegeben werden, ablaufen können. Das Glas würde also elektrochemisch zersetzt werden, was in Kapitel 4.1.3 detailliert thematisiert werden soll. Um eine mögliche elektrochemische Zersetzung des Glases zu überprüfen, wurde sowohl die Frontseite als auch die platinerte Rückseite des Ca40K-Glases mittels ToF-SIMS untersucht. Die erhaltenen Konzentrationsprofile sind in Abbildung 4.10 gezeigt.

Aufgrund einer hohen Rauheit von  $R_q = 162$  nm im Vergleich zur unbombardierten Fläche  $R_q = 17.7$  nm konnte die Tiefe des Kraters nicht bestimmt werden. Die Rauheit kann auch in Abbildung 4.10(a) durch den allmählichen und nicht sprunghaften Anstieg des  $P^+$ -Signals über einen Zeitraum von etwa 500 Sputtersekunden interpretiert werden. Die für 500 Sputtersekunden entsprechende Sputtertiefe kann mit Hilfe der mittleren Sputterrate bei Ca20K- und Ca30K-Gläsern von 0.77 nm/s abgeschätzt werden und beträgt etwa 385 nm. In diesem Bereich sind das  $K^+$ - und  $Na^+$ -Ionensignal deutlich erhöht, sodass davon ausgegangen wird, dass die durch den thermionischen Emitter generierten Ionen auf der Glasoberfläche abgeschieden wurden. Jedoch verhindert die Rauheit der Probe eine Aussage über die Dicke dieser Schicht. Abgeschiedene Alkaliionen auf der Oberfläche des Glases und eine Proportionalität dieser Schichtdicke zur Tiefe der Diffusionsfront wurden bereits in Ref. [191] beobachtet und werden in Ref. [131] systematisch hinsichtlich einer elektronischen Leitfähigkeit der Gläser untersucht.



An der platinieren Rückseite des  $K^+$ -bombardierten Glases zeigt sich, dass an der Platin-Glas-Grenze nahezu alle Ionensignale eine Erhöhung im Konzentrationsprofil (Abbildung 4.10(b)) aufweisen.



(a) Konzentrationsprofil Frontseite.

(b) Konzentrationsprofil Rückseite.

**Abbildung 4.10:** ToF-SIMS-Tiefenprofilierung des Ca40K-Glases nach einem  $K^+$ -Bombardement von der Frontseite und von der platinieren Rückseite.

Diese Erhöhung kann einerseits dadurch erklärt werden, dass sich diese Ionen an der Grenzschicht besonders häufig ansammeln. Andererseits wird in Kapitel 3.2 gezeigt, dass die Sekundärionenausbeute neben der Konzentration der Ionen auch von der Ionisierungswahrscheinlichkeit abhängt. Da die glasbildenden Ionen, wie zum Beispiel Phosphor, aufgrund starker P-O-P-Bindungen keine Mobilität aufweisen sollten, müsste eine solche Akkumulation zwischen dem Glas und der Platinelektrode auch bei anderen Gläsern zu verzeichnen sein, was jedoch nicht der Fall ist (vgl. Abbildung 4.8(a)). Trifft es zu, dass es sich im vorliegenden Fall um eine elektrochemische Zersetzung des Glases handelt, hat dies Auswirkungen auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit aufgrund einer veränderten chemischen Umgebung und damit auf die Ausbeute an Sekundärionen. Dies kann sich durch die erhöhten Sekundärionenausbeuten an der Platin-Glas-Grenze ausdrücken, welche in Abbildung 4.10(b) beobachtet werden.

Die in Kapitel 4.1.1.3 dargestellten Daten sind von den hier gezeigten Ergebnissen nicht betroffen, da eine deutlich kürzere Bombardierungszeit und eine deutlich geringere inkorporierte Ladungsmenge gewählt wurde.

### 4.1.2 Borosilikatglas (D263T)

Bisher werden mit einer Vielzahl verschiedener Methoden die elektronische oder ionische Leitfähigkeit und weitere elektrochemische Eigenschaften von Festkörperelektrolyten untersucht. Dabei werden in der Regel die meisten Methoden vor eine große Herausforderung gestellt, wenn es gilt, ein Material zu untersuchen, welches mehrere mobile Ionen beinhaltet. Besonders im Hinblick auf den Beitrag, den die im Festkörper befindlichen mobilen Ionen zur gesamten Leitfähigkeit leisten, fehlt oftmals eine zufriedenstellende Antwort. Mit mehreren langwierigen Messungen mittels Radiotracer-Methode am Mischalkaliglas  $0.2 [x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$  und den entsprechenden Gläsern mit nur einer Alkalispezies  $0.2 [x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$  und  $0.2 [xB_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Rb}_2\text{O}] \cdot 0.8 \text{B}_2\text{O}_3$  konnte beispielsweise gezeigt werden, inwieweit die ionische Leitfähigkeit von Art und Menge der Alkaliionen, auch im Hinblick auf den Mischalkaliefekt, abhängt [49].

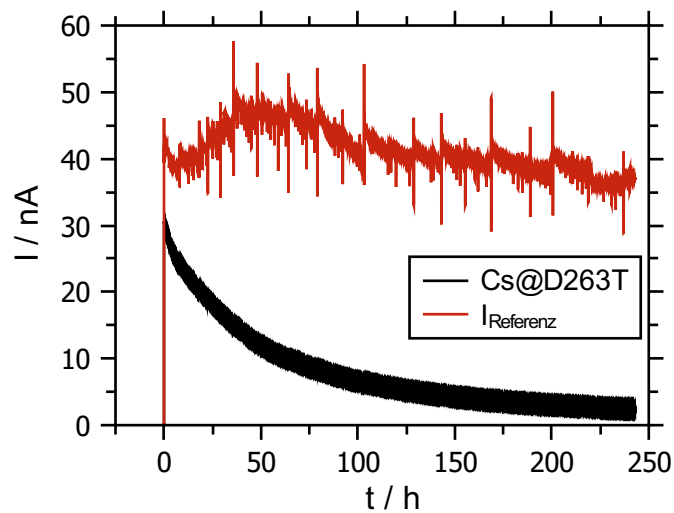
In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie mit der Methode des Bombardement Induzierten Ionentransports gekoppelt mit flugzeitaufgelöster Sekundärionen-Massenspektrometrie und numerischen Simulationen auf Basis der NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichungen durch lediglich eine BIIT-Messung an einem Mischalkaliglas die Diffusionskoeffizienten der beteiligten mobilen Alkalispezies ermittelt und dadurch der Beitrag dieser zur gesamten ionischen Leitfähigkeit bestimmt werden kann.

Ein wesentlicher Teil der folgenden Ergebnisse dieses Abschnitts wurde vorab in der Zeitschrift *Electrochimica Acta* (Volume 191) veröffentlicht und entstand im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Christian Jooss (Institut für Materialphysik, Göttingen, (FIB-)TEM und EDX-Daten) [186].

#### 4.1.2.1 Interpretation des zeitlichen Verlaufs des Rückseitenstroms

Als Glas wurde ein kommerziell erhältliches Glas der Fa. Schott AG verwendet, dessen Zusammensetzung wohldefiniert ist. Es handelt sich dabei um ein Borosilikatglas, welches unter anderem aus 64.1 wt.%  $\text{SiO}_2$ , 8.4 wt.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 6.4 wt.%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 6.9 wt.%  $\text{K}_2\text{O}$  besteht [211] und an dessen Rückseite eine ca. 100  $\mu\text{m}$

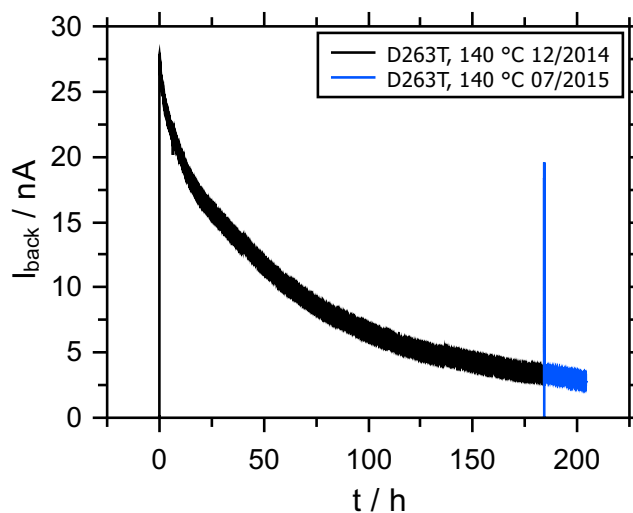
dicke Platinschicht mittels Sputter Coater aufgebracht wurde. Die Probe wurde über einen längeren Zeitraum mit Cäsiumionen bestrahlt, welche eine kinetische Energie von 50 eV hatten. Der Rückseitenstrom wurde dabei als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Messung wurde beendet, nachdem eine bestimmte Anzahl an Cäsiumionen entsprechend der Ladung von 7 mC in das Glas eingetragen worden war. Eine detaillierte Auflistung der Messparameter befindet sich in Kapitel 6.5. Die resultierende Strom-Zeit-Kurve ist in Abbildung 4.11 dargestellt, wobei der Referenzstrom als rote und der aufgezeichnete Rückseitenstrom als schwarze Linie dargestellt wird.



**Abbildung 4.11:** Strom-Zeit-Kurve des Langzeit-Bombardements Cs@D263 T-Pt bei einer Temperatur von 150 °C.

Der Referenzstrom  $I_{\text{Referenz}}$  stellt dabei in etwa den Strom dar, der auf die Probenoberfläche des D263 T-Glases trifft. Ermittelt wird  $I_{\text{Referenz}}$  über eine Messung der Stromstärke  $I_{\text{online}}$  an einem 95%-Transmissionsnetz. Vergleiche zwischen  $I_{\text{online}}$  und dem Strom, welcher auf einer Cu-Elektrode detektiert wurde, zeigten einen Faktor von etwa 10 zwischen diesen [212]. In Abbildung 4.11 kann zunächst festgestellt werden, dass der Referenzstrom ausreichend groß war. Es traten minimale Schwankungen im Referenzstrom auf, welche durch etwaige Temperaturschwankungen des Emitters hervorgerufen wurden. Weiterhin wird beobachtet, dass sich der Referenzstrom relativ konstant verhält, wohingegen beim gemessenen Rückseitenstrom ein kontinuierlicher Abfall der Stromstärke

von 31 nA auf 3 nA in einem Zeitraum von 243 Stunden verzeichnet werden kann. Mögliche Ursache für diesen Stromabfall können entweder das Aufladen eines Kondensators sein, welches sich in einem exponentiellen Abfall der Stromstärke äußert, oder eine Veränderung des untersuchten Materials und damit einhergehend eine Erhöhung dessen Widerstandes. Da an diesem Glas bereits ToF-SIMS-Messungen durchgeführt wurden, um einen anderen Sachverhalt zu klären (vgl. Kapitel 4.1.2.2), wurde ein Vergleichsexperiment an einem identischen Glas derselben Produktionscharge durchgeführt, um die aufgeworfene Frage zu beantworten. Unter der Annahme, dass sich ein Kondensator mit der Zeit entlädt, wurde beim D263 T-Glas zunächst über eine Dauer von 184 Stunden bei einer Temperatur von 140 °C der Strom-Zeit-Verlauf gemessen. Diese Messung wurde für einen Zeitraum von etwa sieben Monaten unterbrochen und unter gleichen Bedingungen fortgeführt.



**Abbildung 4.12:** Strom-Zeit-Kurve des Langzeit-Bombardements Cs@D263 T-Pt bei einer Temperatur von 140 °C (rot). Bei gleichen Bedingungen wurde das Experiment nach etwa sieben Monaten fortgeführt (blau).

Wie in Abbildung 4.12 zu sehen ist, fällt dort der Rückseitenstrom über eine Dauer von 184 Stunden von etwa 28 nA auf 3.3 nA und zeigt damit ein ähnliches Verhalten, wie bei dem vorhergegangenen Langzeit-Bombardement bei einer Temperatur von 150 °C (vgl. Abbildung 4.11). Nachdem das Experiment nach sieben Monaten fortgeführt wurde, ist zu beobachten, dass der aufgezeichnete Strom sehr kurz auf

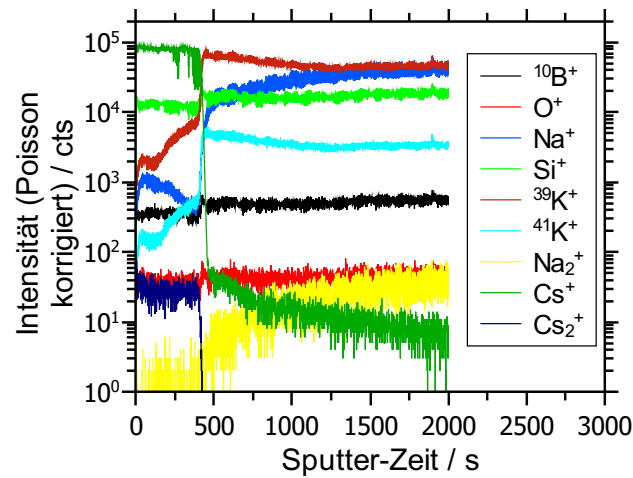
etwa 18.5 nA ansteigt (s. Anhang E) und schließlich auf einen Wert von ungefähr 3.5 nA abfällt, welcher gegen Ende der ersten Messung erreicht wurde. Folglich kann angenommen werden, dass der Abfall des Stromes über einen Zeitraum von 243 Stunden in Abbildung 4.11 nicht durch das Aufladen eines Kondensators, sondern vielmehr durch das inkorporierte Cäsium verursacht wird. Wie nachfolgend gezeigt wird, verdrängt Cäsium die nativen Natrium- und Kaliumionen. Abhängig von Art und Anzahl der Alkaliionen, kann - wie zuvor gezeigt - die Leitfähigkeit eines Glases sinken, wenn Alkaliionen mit größerem Ionenradius eingeführt werden, was mehrfach in der Literatur bewiesen wurde [213, 214]. Mithin steigt der Widerstand des Glases sukzessive mit fortschreitendem Eintrag der Cäsiumionen, was sich im Abfall des gemessenen Stromes äußert.

### 4.1.2.2 Natrium- und Kaliumionentransport im D263T-Glas

#### Interpretation der ToF-SIMS-Ergebnisse

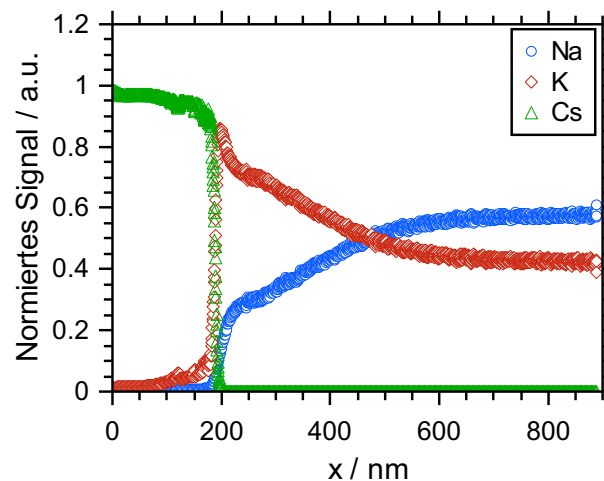
Aus den erhaltenen Strom-Zeit-Charakteristiken wurde bereits deutlich, dass sich mit der Zeit der Widerstand des Glases ändert, was sich durch einen zeitlichen Abfall der Stromstärke äußerte. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Cäsium in das Material eingetragen wird und dadurch eine Verringerung der Leitfähigkeit und damit einhergehend eine Erhöhung des Widerstandes des Glases auslöst. Um diese Annahme weiter zu verifizieren, wurde die Probe mittels ToF-SIMS untersucht, um Konzentrationsprofile zu erhalten. Das erhaltene Konzentrationsprofil ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Zur besseren Übersicht werden nicht alle im Glas erhaltenen Elemente dargestellt, sondern lediglich die mobilen Alkaliionen und zur Identifikation der Glasmatrix Bor und Silizium.

Zunächst kann beobachtet werden, dass die Intensitäten von Bor und Silizium, welche als Netzwerkbildner eher unbeweglich sind, weitestgehend konstant über den gesamten Messbereich verlaufen. Dagegen sind starke Variationen in den Intensitäten der Alkaliionen-Signale wahrnehmbar. Um diese Konzentrationsprofile genauer auszuwerten, ist, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben, zunächst eine Normierung der erhaltenen Profile auf die Ionendichte im Bulk des Glases nötig, da die Detektionswahrscheinlichkeit für jedes Element verschieden ist. Die



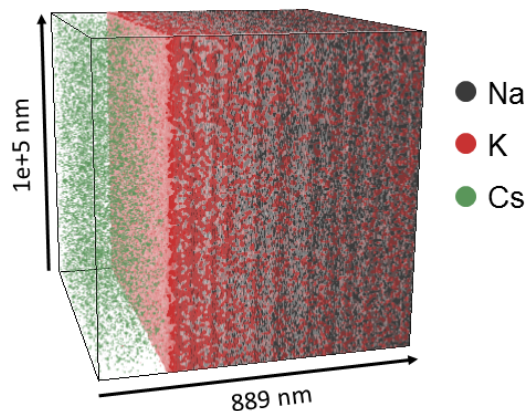
**Abbildung 4.13:** Erhaltenes Konzentrationsprofil des D263 T-Glases nach Bombardement mit Cäsium.

benötigten Ionendichten für Natrium und Kalium konnten aus der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Dichte des Glases (s. Anhang E) ermittelt werden und betragen für Natrium  $n_{\text{Na}}^0 = 3.125 \cdot 10^{21}$  Ionen/cm<sup>3</sup> und für Kalium  $n_{\text{K}}^0 = 2.217 \cdot 10^{21}$  Ionen/cm<sup>3</sup>. Des Weiteren wurde mittels Oberflächenprofilometrie die Topographie des ToF-SIMS-Kraters ermittelt, um so die Sputter-Zeit in eine Tiefe zu übersetzen, sodass schließlich Abbildung 4.14 erhalten wird. Es



**Abbildung 4.14:** Normiertes Konzentrationsprofil der Messung Cs@D263 T, wobei lediglich mobile Alkaliionen (Na: blau; K: rot; Cs: grün) dargestellt sind.

ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb der ersten 189 nm vorwiegend Cäsium im Material enthalten ist, dessen Diffusionsfront steil abfällt. Vergleiche mit Blindproben zeigen, dass im D263 T-Glas kein Cäsium enthalten ist und dieses schließlich durch das  $\text{Cs}^+$ -Bombardement eingetragen wurde. Weiterhin ist zu erkennen, dass innerhalb der Cäsium-Diffusionszone weder Natrium, noch Kalium in dem Maße enthalten ist, wie es im Bulk des Glases der Fall ist. Folglich werden Natrium und Kalium in diesem Bereich durch Cäsium verdrängt. In einer dreidimensionalen Darstellung (Abbildung 4.15) kann ebenfalls gezeigt werden, dass die einzelnen Diffusionszonen gleichmäßig im gesamten Volumenelement verlaufen. Dabei hat es den Anschein, dass in der Cäsium-Diffusionszone nur sehr wenige Ionen vorhanden sind. Dies ist jedoch lediglich der Darstellungsmethode und dem damit verbundenen Rendern während der Bildsynthese geschuldet. Ebenfalls muss beachtet werden, dass der dargestellte Kubus sehr stark in x-Richtung gestreckt ist (s. Achsenbeschriftung, Abbildung 4.15).

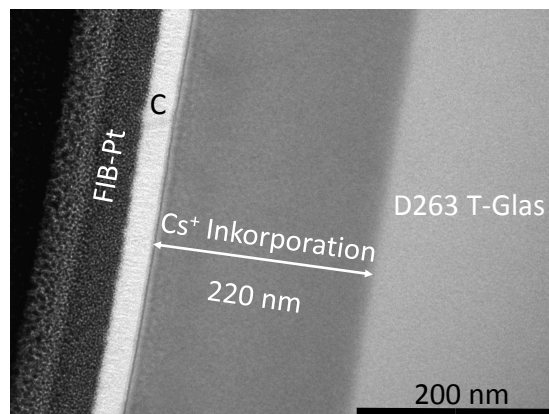


**Abbildung 4.15:** Dreidimensionale Darstellung der Natrium-, Kalium- und Cäsium-Konzentrationsprofile (vgl. Abbildung 4.14), aufgenommen mittels ToF-SIMS.

Die großen Cäsiumionen bewegen sich relativ langsam durch das Glasnetzwerk, welches durch die kleinen mobileren Ionen Natrium und Kalium dominiert ist. Folglich reagieren Natrium- und Kaliumionen unmittelbar mit einem Sprung in den nächsten Kationen-Platz, sobald ein Cäsiumion in das Glas inkorporiert wird.

Dies äußert sich schließlich in der beobachteten scharf abfallenden Diffusionsfront des Cäsiumions. Dass die Steilheit der Diffusionsfront deutlich davon abhängt, ob ein unbewegliches und großes Ion durch ein sehr bewegliches, kleines Ion verdrängt wird oder umgekehrt, konnte bereits in einem Kreuzexperiment gezeigt werden. Dort wurde ein Ca30K-Glas mit Rubidiumionen bombardiert und ein Ca30Rb-Glas mit Kaliumionen, wobei die Rubidium-Diffusionsfront im erstgenannten Experiment deutlich steiler verläuft, als die Kalium-Diffusionsfront im letztgenannten Experiment [129].

Mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnte die Cäsium-Diffusionszone im untersuchten D263 T-Glas betrachtet werden, indem eine für Elektronen transparente Lamelle mittels fokussierten Ionenstrahls (engl. *focused ion beam* (FIB)) aus dem Glas herausgeschnitten wurde. Die Hellfeld-TEM Seitenansicht dieser Lamelle ist in Abbildung 4.16 dargestellt.



**Abbildung 4.16:** Inkorporation des Cäsiumions in die Glasmatrix, dargestellt mittels Hellfeld-TEM. Abbildung aus [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH, gemessen durch T. Kramer.

Das Glas ist dabei in einen dunkleren und einen helleren Bereich geteilt. Der dunkle Bereich erstreckt sich dabei über eine Tiefe von 220 nm. Da schwere Elemente stärker Elektronen streuen als leichte, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem dunkel dargestellten Bereich um die Diffusionszone der Cäsiumionen handelt. Dies stimmt gut mit den ToF-SIMS-Daten überein. Hier muss beachtet werden, dass mittels ToF-SIMS über eine Fläche von  $100\text{ }\mu\text{m} \cdot 100\text{ }\mu\text{m}$  gemittelt wurde und bei TEM lediglich ein kleiner Bereich von ca.



500 nm · 400 nm untersucht wurde, was unter der Annahme einer inhomogenen Schicht schließlich zu der beobachteten Abweichung von etwa 15% führen kann. Die angesprochene Normierung wird in der Art durchgeführt, dass mit den normierten Ionensignalen, beziehungsweise deren Integral, und den berechneten Bulk-Ionendichten ermittelt werden kann, wie viele Ionen sich im Glas bewegen. Die Zahl der bewegten Ionen entspricht schließlich einer Ladung. Um dies in Form einer Ladungsbilanz diskutieren zu können, wird das Konzentrationsprofil in einen ersten Bereich (0 nm bis 189 nm), dominiert durch die Cäsium-Inkorporation und einen zweiten Bereich (ab 189 nm), dominiert durch eine Natrium- und Kalium-Bewegung, aufgetrennt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 dargestellt.

**Tabelle 4.11:** Berechnete Integrale der normierten Ionensignale und daraus ermittelte Ladungsmengen entsprechend der Anzahl der Alkaliionen und der bombardierten Fläche.

| Integrationsbereich        | 0 nm - 189 nm | 189 nm - 889 nm | 0 nm - 889 nm |
|----------------------------|---------------|-----------------|---------------|
| $A(\text{Na}) / \text{nm}$ | 2.4           | 344.0           | 346.4         |
| $Q(\text{Na}) / \text{mC}$ | <b>4.7</b>    | <b>2.8</b>      | <b>7.5</b>    |
| $A(\text{K}) / \text{nm}$  | 9.3           | 354.5           | 363.8         |
| $Q(\text{K}) / \text{mC}$  | <b>3.0</b>    | <b>-2.8</b>     | <b>0.2</b>    |
| $A(\text{Cs}) / \text{nm}$ | 177.7         | 1.2             | 178.9         |
| $Q(\text{Cs}) / \text{mC}$ | <b>7.6</b>    | <b>0.1</b>      | <b>7.7</b>    |

Demnach wurden Cäsiumionen entsprechend einer Ladung von 7.7 mC in das Glas eingetragen. Verglichen mit der eingetragenen Ladung von 7 mC<sup>5</sup>, ermittelt aus der Strom-Zeit-Kurve, kann eine Abweichung von 10% festgestellt werden. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Flächen, die in beiden Verfahren zur Berechnung der Ladung herangezogen werden. Die Ladung welche mittels Strom-Zeit-Kurve ermittelt wurde, bezieht sich auf eine mit Cäsiumionen bombardierte Probenoberfläche von 0.5 cm<sup>2</sup>, wohingegen die mittels ToF-SIMS analysierte Fläche in einem Bereich von 100 µm · 100 µm, also 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>, deutlich kleiner ist

<sup>5</sup>Als Abbruchkriterium für diese Messung wurde eine Ladung von 7 mC gewählt, welche über den Strom-Zeit-Verlauf bestimmt wurde.

und auf die gesamte Fläche extrapoliert wird. Bei idealen Bedingungen kann angenommen werden, dass die Oberfläche des Glases homogen mit Cäsiumionen ausgeleuchtet ist und an jeder Stelle der bombardierten Fläche Cäsium gleichmäßig in das Glas diffundiert. Das hat zur Folge, dass Konzentrationsprofile, aufgenommen an verschiedenen Positionen der bombardierten Fläche, die gleiche Tiefe aufweisen, was im Rahmen der Messungenauigkeit auch bei dieser Messung zutrifft. Die Tiefe des ToF-SIMS-Kraters wird nach der Messung mittels Oberflächenprofilometrie vermessen. Bei diesem Verfahren können beispielsweise Schwankungen der  $O_2^+$ -Sputterkanone nicht berücksichtigt werden. Die Intensität der  $O_2^+$ -Sputtergun beeinflusst immens die Abtragsrate des Materials (s. Kapitel 3.2.1). Folglich besteht die Möglichkeit, dass Schichten unterschiedlich stark während einer Messung abgetragen werden, was sich schließlich in der oben gezeigten Abweichung äußern kann und der Messgenauigkeit geschuldet ist.

Neben der eingetragenen Menge an Cäsium kann auch die Menge an verdrängtem Natrium und Kalium ermittelt werden, indem die theoretisch zu erwartende Menge Natrium oder Kalium im Volumenintervall zwischen 0 nm und 189 nm um die verbliebene Menge der entsprechenden Ionen - ermittelt aus dem berechneten Integral der normierten Konzentrationsprofile - reduziert wird. Mithin wurden in diesem Bereich Kaliumionen und Natriumionen entsprechend einer Ladung von 3.0 mC und 4.7 mC verdrängt. Im zweiten Bereich, also dem ab einer Tiefe von 189 nm, ist näherungsweise kein Cäsium enthalten. Überraschenderweise kann dort beobachtet werden, dass mehr Kaliumionen enthalten sind, als es im Bulk des Materials der Fall ist und Natriumionen weiterhin verdrängt sind. Die  $K^+$ -Akkumulation entspricht dabei einer Ladung von 2.8 mC, was im Rahmen der Messgenauigkeit der Menge entspricht, welche aus dem ersten Bereich verdrängt wurde. Die Menge an Natrium, welche im zweiten Bereich - offensichtlich durch Kaliumionen - verdrängt wurde, entspricht ebenfalls einer Ladung von 2.8 mC. Werden die Ionenbewegungen aus Bereich 1 und Bereich 2 bilanziert, zeigt sich eine gesamte Ionenbewegung von Kalium entsprechend einer Ladung von 0.2 mC und von Natrium entsprechend einer Ladung von 7.5 mC im D263 T-Glas. Dies bedeutet, dass Kaliumionen den betrachteten Bereich nicht verlassen und ausschließlich Natriumionen in Richtung der Rückseitenelektrode transportiert werden.

Bezogen auf das *dynamic structure model* (DSM) bedeutet das, dass eingetragene Cäsiumionen zunächst  $\overline{\text{Na}}$ - und  $\overline{\text{K}}$ -Plätze in  $\overline{\text{Cs}}$ -Plätze umwandeln und diese besetzen. Sofern in einem Glas zwei mobile Ionen präsent sind, sind auch deren Kationen-Plätze koexistent [22]. Die Relaxationszeiten  $\tau_{\overline{\text{A}}\overline{\text{B}}}$  und  $\tau_{\overline{\text{B}}\overline{\text{A}}}$  um  $\overline{\text{A}}$  in  $\overline{\text{B}}$  zu wandeln oder umgekehrt, sind kurz, da sich Kationen-Plätze an vorhergegangene Kationen „erinnern“ [22]. Cäsiumionen sind vor dem Bombardement im D263 T-Glas nicht existent und somit auch keine  $\overline{\text{Cs}}$ -Leerstellen, sondern lediglich  $\overline{\text{Na}}$ - und  $\overline{\text{K}}$ -Plätze. Konsequenterweise müssen zunächst  $\overline{\text{Na}}$ - oder  $\overline{\text{K}}$ -Plätze in unbestimmte  $\overline{\text{C}}$ -Plätze wandeln, aus denen sich schließlich neue  $\overline{\text{Cs}}$ -Plätze bilden können. Der Prozess nimmt entsprechend Zeit in Anspruch, wodurch sich Cäsiumionen in diesem Glasnetzwerk nur sehr langsam bewegen können. Dagegen verläuft die Bewegung der Natriumionen sehr schnell, denn sie passen als kleinste Ionen am ehesten durch das Netzwerk und besetzen schnell ihre bevorzugten  $\overline{\text{Na}}$ -Plätze. Schließlich wandern die größeren Kaliumionen in dem Maße durch das Netzwerk, indem sie zunächst ihre bevorzugten  $\overline{\text{K}}$ -Plätze besetzen und darüber hinaus die nun leeren  $\overline{\text{Na}}$ -Plätze in  $\overline{\text{K}}$ -Plätze innerhalb der relativ kurzen Relaxationszeit  $\tau_{\overline{\text{Na}}\overline{\text{K}}}$  transformieren und ebenfalls besetzen. Demnach kann die Kaliumionendichte in diesem Volumenintervall größer sein, als es im übrigen Glas der Fall ist.

## Numerische Simulation

Der Ionentransport im D263 T-Glas, bombardiert mit Cäsiumionen, konnte nun qualitativ gut beschrieben und interpretiert werden. Mit entsprechenden Modellen konnten die beobachteten Effekte schließlich erklärt werden. Um quantitativ den Ionentransport innerhalb des D263 T-Glases und im Detail die Diffusionskoeffizienten für die Diffusion der einzelnen Alkaliionen zu ermitteln, wurden numerische Simulationen auf Basis der NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichung, Gleichung 3.5 und Gleichung 3.6, im Arbeitskreis Weitzel durch Martin Schäfer durchgeführt. Dabei wird für die Diffusion von Kalium und Natrium eine Konzentrationsabhängigkeit (Gleichung 4.8) angenommen, wohingegen die Cäsiumdiffusion als konzentrationsunabhängig angenommen wird.

$$D_{M^+}(n(M^+)) = D_1 + \frac{D_2}{1 + \alpha \cdot \exp\left[-\beta \frac{n}{n_0}\right]}, \quad (4.8)$$

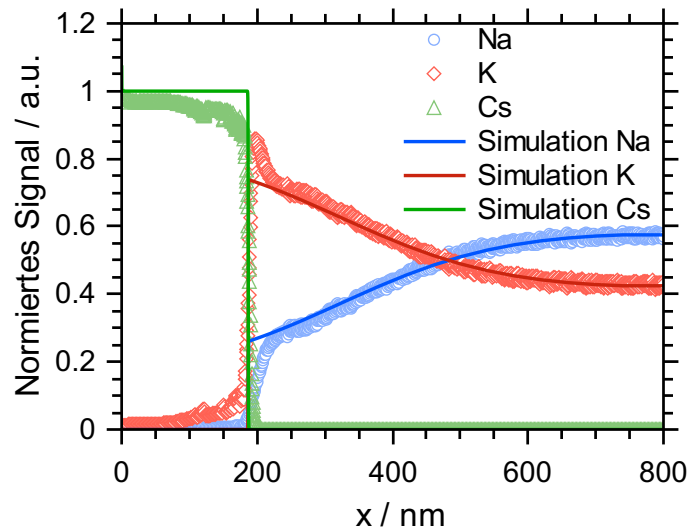
wobei  $D_1$  und  $D_2$  die äußersten Randbedingungen für den Diffusionskoeffizienten und die freien Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  die Konzentrationsänderung und die Steilheit dieser definieren. Die gefundenen Parameter sind in Tabelle 4.12 dargestellt.

**Tabelle 4.12:** Gefundene Parameter für die NPP-Simulation, welche zum besten Ergebnis führten (vgl. Abbildung 4.17).

|                                 | Na       | K        | Cs      |
|---------------------------------|----------|----------|---------|
| $D_1 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$ | 1.0E-22  | 5.0E-24  | 2.0E-23 |
| $D_2 / \text{m}^2\text{s}^{-1}$ | 4.01E-19 | 2.55E-20 |         |
| $\alpha$                        | 300      | 12500    |         |
| $\beta$                         | 10       | 15       |         |

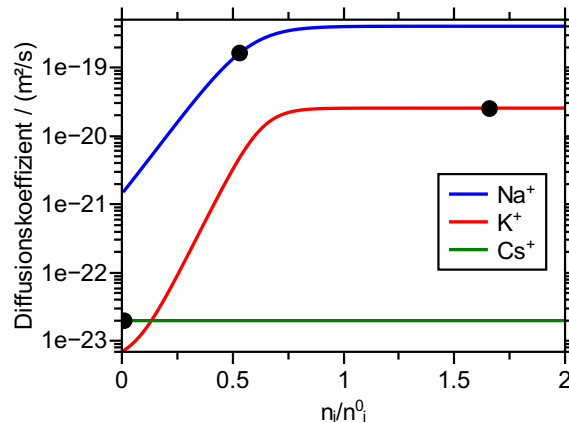
Weiterhin gehen in die Rechnung sämtliche experimentellen Parameter (ermittelte Ionendichte, Probengeometrie, Messzeit, etc.) ein und es wird für die numerische Simulation angenommen, dass lediglich Natrium an der Rückseitenelektrode neutralisiert wird. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 4.17 im direkten Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen dargestellt.

Mittels Simulation wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht. Kleinere Abweichungen sind dabei im Cäsium-Diffusionsprofil zu erkennen. Während das experimentell ermittelte Profil ab ca. 100 nm sukzessive abflacht, bevor es bei 189 nm steil abfällt, gleicht die numerische Simulation einer Rechteckfunktion. Der Grund liegt hierbei in der Auflösung der Kante durch ToF-SIMS und in der Rechenmethode als solcher. Durch die Wahl eines größeren Bereiches für die Diffusionskoeffizienten ist es zwar möglich, diesen Bereich mit einer deutlich höheren Genauigkeit zu berechnen, jedoch steigt durch diese Operation die Rechenzeit in einem nicht unerheblichen Maße an. Während die hier durchgeführte Berechnung mehrere Stunden dauerte, ist davon auszugehen, dass für eine bessere Anpassung eine Rechenzeit im Bereich von Jahren nötig



**Abbildung 4.17:** Normiertes Konzentrationsprofil der Messung Cs@D263T im Vergleich mit den Ergebnissen der numerischen Simulation. Die experimentellen Daten sind als pastellfarbene Symbole dargestellt und die Ergebnisse der Simulation als deckende Linie (Na: blau; K: rot; Cs: grün). Abbildung nach [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

ist. Der zusätzliche Aufwand steht jedoch in keinem Verhältnis zu den erwarteten wissenschaftlichen Aussagen. Gleichung 4.8 stellt die Sigmoidfunktion der Dichteabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten dar. Dabei ist der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient für Cäsium mit  $D(Cs) = 2E-23 \text{ m}^2/\text{s}$  deutlich kleiner als die Diffusionskoeffizienten von Natrium  $D_2(Na) = 4.01E-22 \text{ m}^2/\text{s}$  und Kalium  $D_2(K) = 2.55E-20 \text{ m}^2/\text{s}$ . Der Parameter  $D_2$  der Sigmoidfunktion entspricht hier dem Bulk-Diffusionskoeffizienten. Im Gegensatz dazu stellt  $D_1$  eines Alkaliions schließlich die Situation dar, in der dieses Ion vollständig durch ein anderes ausgetauscht worden ist. Die Dichteabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Natrium und Kalium sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Zur Vollständigkeit wird dort auch der dichteunabhängige Diffusionskoeffizient von Cäsium dargestellt. Für Kalium ist eine deutlich stärkere Dichteabhängigkeit zu sehen, als für Natrium. Während sich bei Kalium der Diffusionskoeffizient um vier Größenordnungen ändert, sind es bei Natrium nur zwei Größenordnungen. Ein ähnliches Verhalten ist in vielen Mischalkaligläsern zu beobachten. Dort ist oft zu beobachten, dass der Diffusionskoeffizient (oder auch die Leitfähigkeit) sehr stark konzentrations-

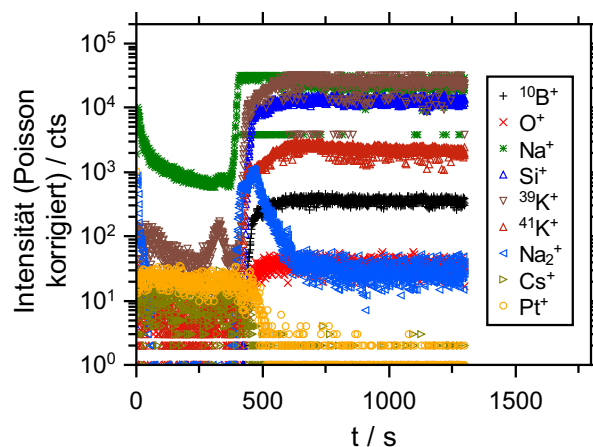


**Abbildung 4.18:** Dichteabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für Natrium, Kalium und Cäsium im D263 T-Glas. Die Punkte symbolisieren die Situation in einer Tiefe von 250 nm. Abbildung aus [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

abhängig - genauer gesagt abhängig vom anteiligen Verhältnis der Alkaliionen - ist, unabhängig davon, ob es sich nun um ein Phosphat-, Borat-, Silikatglas oder ein beliebig anderes ionenleitendes Glas handelt [48,215–220]. In der Regel verringert sich der Diffusionskoeffizient eines Alkaliions mit zunehmenden Austausch durch ein anderes Alkaliion und damit einhergehend erhöht sich die Aktivierungsenergie. Kalium zeigt eine größere Konzentrationsabhängigkeit mit der Folge, dass sich die Kaliumdiffusion deutlich verlangsamt und sich vermehrt Kaliumionen im Bereich zwischen 200 nm und 800 nm (vgl. Abbildung 4.17) ansammeln. Dies geht mit dem DSM einher: Je höher die Alkaliionendichte einer bestimmten Alkaliionenspezies ist, desto höher ist auch die Anzahl der Kationenplätze für diese Spezies [22]. Das gewählte Beispiel in Kapitel 2.3.3 im Bezug auf den MAE zeigt, je höher die A-Ionendichte ist, desto mehr schnelle  $A \rightarrow \bar{A}$ -Sprünge können stattfinden, was ebenfalls durch die gezeigte Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten in Abbildung 4.18 deutlich wird.

#### 4.1.2.3 Tiefenprofilierung an der Glasrückseite - Neutralisation mobiler Ionen an der Platin-Elektrode

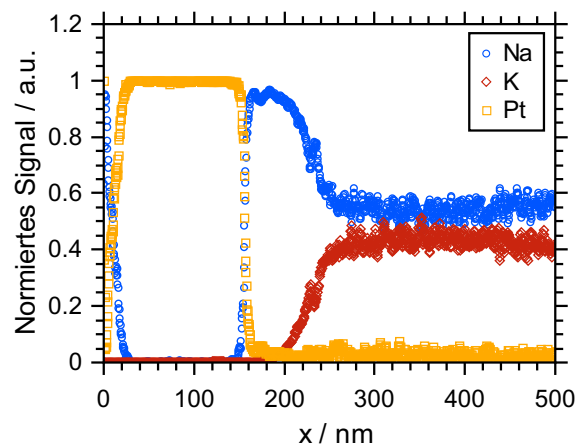
Aus der Theorie (Kapitel 3.1.1) wird deutlich, dass zunächst Ionen mittels kontinuierlichem Ionenstrahl auf die Probenoberfläche aufgebracht werden, wodurch diese sich auflädt. Durch das gebildete Oberflächenpotential und durch die geerdete Rückseitenelektrode bildet sich ein Potentialgradient durch die Probe aus, entlang dessen sich Ionen in Richtung der Kathode bewegen. An der Kathode angekommen, werden diese neutralisiert, was sich in einem Neutralisationsstrom, dem Rückseitenstrom  $I_{back}$ , äußert. Durch die Neutralisationsreaktion sollten sich Alkaliatome zwischen dem D263 T-Glas und der Elektrode ansammeln. Insofern ist es von besonderem Interesse zu untersuchen, welche Prozesse an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht ablaufen. Folglich wurde nach dem Cäsium-Bombardement des D263 T-Glases auch die Elektroden-seite mittels ToF-SIMS untersucht. Das erhaltene Konzentrationsprofil aus Abbildung 4.19 zeigt eine deutliche Ausbildung einer Akkumulation von Natrium an der Glas-Platin-Grenzschicht.



**Abbildung 4.19:** Erhaltenes Konzentrationsprofil der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht des D263 T-Glases nach Bombardement mit Cäsium.

Wie in der Abbildung zu sehen ist, befinden sich sowohl das Natrium als auch das Kalium-Signal im Sättigungsbereich. Bei diesem Experiment mussten Messparameter (hoher LMIG-Strom) so gewählt werden, damit auch Platin als schwerstes Element in ausreichender und signifikanter Menge detektiert werden konnte. Dies

hatte zwangsläufig zur Folge, dass die Signale der gut ionisierbaren Atome Kalium und Natrium übersättigt sind. Also wurde hier auf die im Idealfall zu ihren Isotopen (bzw. zum Natriumkation) parallel verlaufenden Signale  $\text{Na}_2^+$  und  $^{41}\text{K}^+$  zurückgegriffen. Mittels Oberflächenprofilometrie wurde die Sputterzeit-Domäne in die Tiefendomäne überführt und erneut mittels Normierung (Kapitel 3.2.5) die Signale der Ionen mit der anteiligen Ionendichte skaliert. Das Platin-Signal wurde im Bulk auf Eins normiert. Das erhaltene Konzentrationsprofil ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Dort ist zunächst dargestellt, dass in den ersten 150 nm fast ausschließlich Platin (orangene Quadrate) existiert. Unmittelbar hinter der Platinschicht steigt das Natrium-Signal (blaue Kreise) stark an, wohingegen das Kalium-Signal (rote Raute) erst ab einer Tiefe von etwa 200 nm ansteigt.



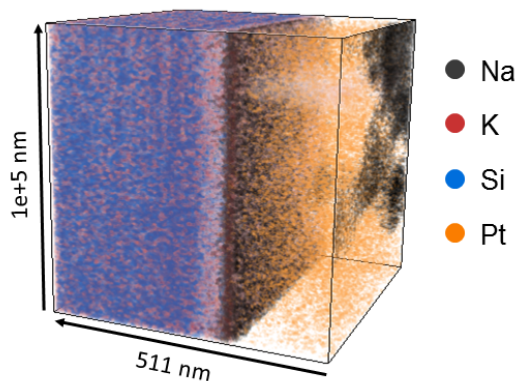
**Abbildung 4.20:** Normiertes Konzentrationsprofil der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht des D263 T-Glases nach Bombardement mit Cäsium. Bild nach [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

Unter der Annahme, dass lediglich Natrium homogen abgeschieden wurde, kann die Dicke der Interphase theoretisch abgeschätzt werden. Hierfür wird zunächst angenommen, dass die bombardierte Fläche  $0.5 \text{ cm}^2$  beträgt und Natriumionen entsprechend einer Ladung von  $7 \text{ mC}$ , also  $7.255 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$  abgeschieden wurden. Wird für Natrium eine Dichte von  $0.971 \text{ g/cm}^3$  [193] angenommen, kann schließlich das Volumen und mithin die Dicke der Interphase ermittelt werden. Auf diese Weise wurde eine theoretische Dicke von  $35 \text{ nm}$  bestimmt. Die Dicke der Interphase kann zudem experimentell bestimmt werden. Hierfür wird der Wendepunkt des Silizium-Signals im Konzentrationsprofil verwendet, welcher bei einer Tiefe



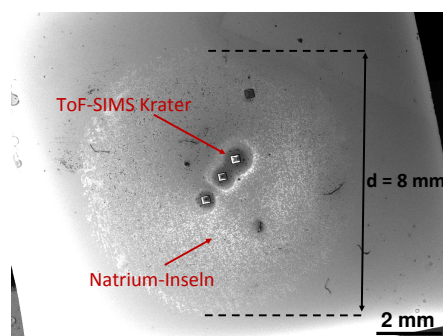
von etwa 210 nm den Beginn des D263 T-Glases definiert. Der Abstand zum Wendepunkt des Platin-Signals bei ca. 155 nm führt schließlich zu einer Dicke der Interphase von 55 nm. Diese entspricht in etwa der Größenordnung der ermittelten theoretischen Dicke der Interphase. Vergleichbare Interphasen konnten mittels BLIT im System PPX|Pt|Glas mit Dicken im Bereich 150 - 200 nm durch ein Cäsium-Bombardement erzeugt werden [161,221]. Im Gegensatz zu dem hier durchgeführten Experiment waren zu Beginn des Bombardements innerhalb des 1 µm dicken PPX-Films keinerlei mobile Ionen (Cäsiumionen) enthalten. Diese wurden erst durch das Bombardement eingeführt, durch den Film in Richtung der Elektrode transportiert und dort abgeschieden. Die Situation im Glas ist dagegen eine andere. Zunächst ist das Glas ein deutlich dichteres Material, in dem die Diffusion deutlich langsamer vonstatten geht. In Polymeren wurden Diffusionskoeffizienten für die Cäsium-Diffusion in den Größenordnungen  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s bis  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>/s bestimmt [161]. Im System  $x$  CaO · (55 -  $x$ ) M<sub>2</sub>O · 45 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M = Na, K, Rb, Cs;  $x$  = 20, 30, 40) konnten dagegen die Diffusionskoeffizienten im cäsiumhaltigen Glas im Bereich von  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s bis  $10^{-21}$  cm<sup>2</sup>/s experimentell aus der Leitfähigkeit und der NERNST-EINSTEIN-Beziehung erhalten werden und im System D263 T wurde ein Diffusionskoeffizient von  $2 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>2</sup>/s mittels NPP-Simulation ermittelt. Zuvor wurde bereits herausgearbeitet, dass Cäsiumionen über einen Zeitraum von 243 Stunden in das D263 T-Glas eingetragen wurden und bis zu 200 nm in das Glas hinein diffundierten. Das Glas hat eine Dicke von 400 µm und ist damit um ein Vielfaches dicker als der PPX-Film. Unter der Annahme, dass sich die Geschwindigkeit der Cäsium-Diffusion nicht ändert, müsste das Glas über einen Zeitraum von etwa 55.5 Jahren mit Cäsium bombardiert werden, um Cäsium komplett durch das Glas zu transportieren. Folglich kann Cäsium in der begrenzten Zeit des Bombardements die Rückseite des Glases nicht erreichen und die Interphase ist durch Zersetzung des Elektrolyten, also die Elektrodeposition von Natrium, entstanden.

Werden die Ergebnisse der ToF-SIMS-Messung in einer dreidimensionalen Darstellung aufbereitet (Abbildung 4.21), so ist deutlich zu erkennen, dass Natrium nicht nur zwischen dem Glas und der Platin-Elektrode angereichert ist, sondern auch hinter der Platin-Elektrode (in Richtung des Ionentransportes) existiert. Bereits nach dem Bombardement und dem ersten Sichten der Probe fiel auf, dass



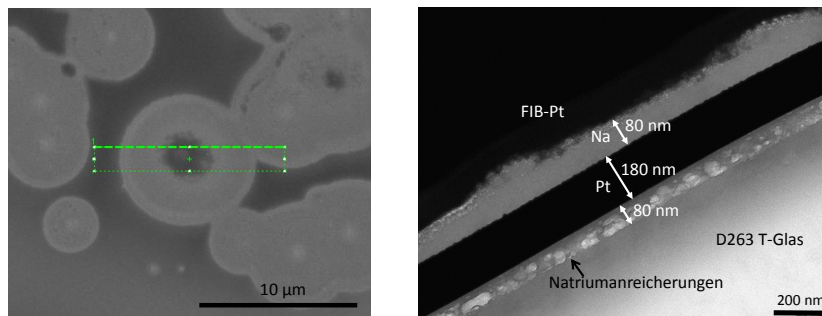
**Abbildung 4.21:** Dreidimensionale Darstellung der ToF-SIMS-Ergebnisse aus Abbildung 4.20.

die Rückseitenelektrode modifiziert wurde, sodass diese detailliert mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht wurde. In Abbildung 4.22 ist eine REM-Aufnahme der Platin-Elektrode nach dem Bombardement mit Cäsium dargestellt. Im Bereich einer kreisrunden Fläche mit einem Durchmesser von 8 mm sind Partikel sehr gleichmäßig verteilt. Diese Fläche entspricht der Öffnung der Maske, mit welcher die bombardierte Fläche begrenzt wird. Somit kann auch experimentell die in Kapitel 3.1.2 getroffene Annahme, dass der radiale Iontentransport vernachlässigt werden kann, bestätigt werden. Die dunklen Quadrate in Abbildung 4.22 repräsentieren die durch ToF-SIMS-Messungen entstandenen Krater.



**Abbildung 4.22:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der platinieren Rückseite des D263 T-Glases.

Die Partikel wurden näher mittels TEM untersucht. Hierfür wurde erneut mittels FIB eine für Elektronen transparente Lamelle im Bereich eines Partikels aus dem Material geschnitten (vgl. Abbildung 4.23(a)). Die Hellfeld TEM-Aufnahme von der Seite dieser Lamelle offenbart nun in Abbildung 4.23(b), dass sich zwischen dem D263 T-Glas und der Platinelektrode, im Gegensatz zu der in Abbildung 4.21 dargestellten homogenen Interphase, eine inhomogene Interphase ausbildete.

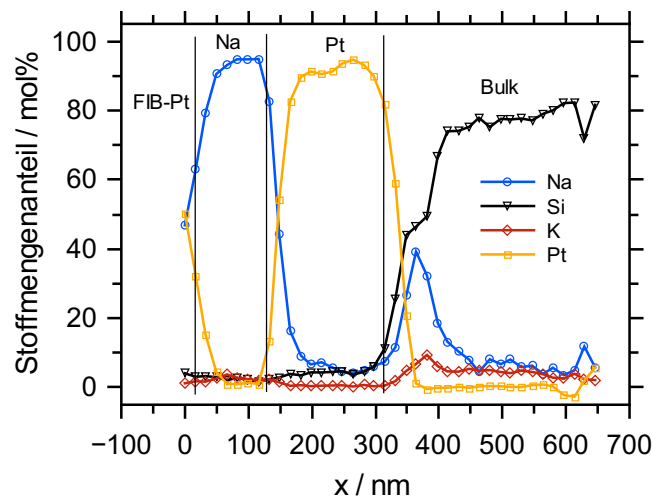


(a) TEM: Position der herausgeschnittenen Lamelle. (b) TEM: Seitenansicht der herausgeschnittenen Lamelle.

**Abbildung 4.23:** TEM: Position und Seitenansicht einer herausgeschnittenen Lamelle. Bilder nach [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH, gemessen durch T. Kramer.

Eine Auswertung der inhomogenen Interphase im Hinblick auf die Geometrie der lokalen Akkumulationen ergab eine mittlere Korngröße von etwa 30 nm. Diese mittlere Korngröße ist deutlich zu gering, um sie mittels ToF-SIMS bei den gewählten Parametern darstellen und auswerten zu können. Bei einer Analysefläche von  $100\text{ }\mu\text{m} \cdot 100\text{ }\mu\text{m}$  und einer Auflösung von  $128\text{ px} \cdot 128\text{ px}$  können theoretisch Partikel ab einer Größe von etwa 80 nm dargestellt werden. Darüber hinaus wurde die Messung im HCBU-Modus durchgeführt, in welchem nur eine schlechte laterale Auflösung möglich ist (vgl. Kapitel 3.2.3).

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) (Abbildung 4.24) konnte zudem die Zusammensetzung der Interphase ermittelt werden. Auch hier ist zu erkennen, dass im Bereich der Interphase das Natrium-Signal deutlich erhöht ist und somit - zusammen mit den ToF-SIMS-Ergebnissen - sich der Verdacht bestätigt, dass es sich bei der Interphase um Natrium handelt.

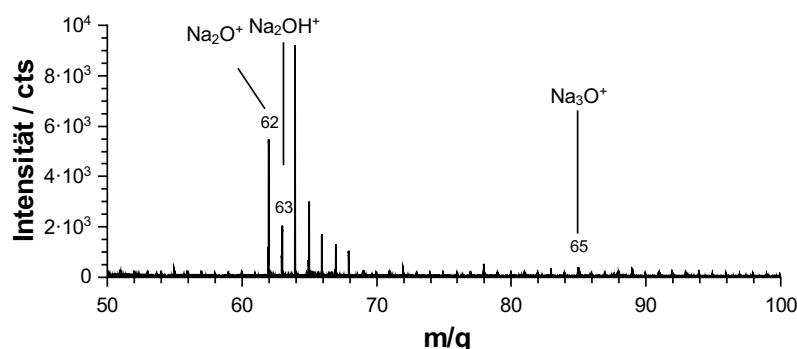


**Abbildung 4.24:** EDX-Spektrum der Seitenansicht der herausgeschnittenen Lamelle. Bild nach [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH, gemessen durch T. Kramer.

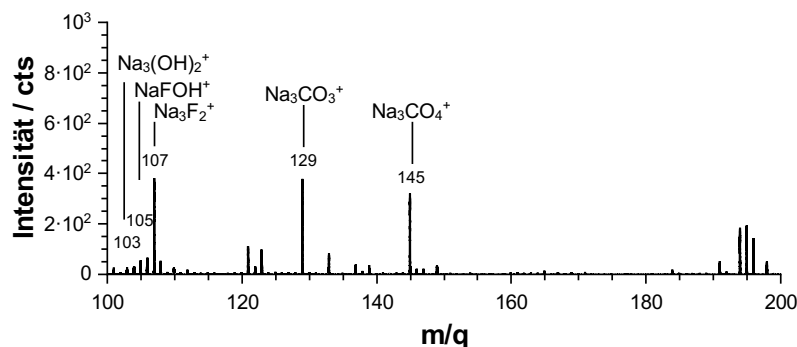
Darüber hinaus ist ebenfalls das Kalium-Signal leicht erhöht, was für eine minimale Abscheidung des Kaliums sprechen könnte. Der EDX-Linien-Scan jedoch wurde in einem Bereich durchgeführt, indem nur eine geringe Natrium-Akkumulation vorhanden war und ist somit nicht stellvertretend für die ausgeprägte Na-Interphase. Lokale Inhomogenitäten im elektrischen Feld führen lokal zu unterschiedlichen Potentialen an der Rückseitenelektrode, sodass nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, dass auch Kalium abgeschieden wurde. Mittels ToF-SIMS konnte jedoch über eine Fläche von  $100\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m}$  gezeigt werden, dass die Menge an Kalium vernachlässigbar gering ist und hauptsächlich Natrium in der Interphase enthalten ist.

Am besten sind Festelektrolyt-Interphasen (engl. *solid electrolyte interphase* (SEI)) an Lithium-Batterien mit flüssigen Elektrolyten oder Polymer-Elektrolyten verstanden. Dort bestehen die SEIs in der Regel aus Zersetzungsprodukten der Elektrolyte und können Li-Alkylcarbonate, Lithiumcarbonat, Lithiumoxid, Lithiumfluorid und weitere enthalten. Diese Interphasen erreichen oftmals Dicken im Bereich von einigen  $10\ \text{\AA}$  bis über  $200\ \text{\AA}$  [222]. Ein direkter Vergleich von Lithium-Batterien zu Natrium-Batterien ist jedoch nicht möglich, da sich diese Systeme unterschiedlich verhalten [109]. So ist beispielsweise eine Interkalation von Natrium in Graphit nicht möglich und Na-SEIs bestehen anstatt aus

organischen Zersetzungsprodukten vorwiegend aus anorganischen Zersetzungsprodukten [117]. In Abbildung 4.25 ist das ToF-SIMS Spektrum für die Interphase in einem Bereich von 50 - 200  $m/q$  dargestellt.



(a) ToF-SIMS Spektrum von 50  $m/q$  - 100  $m/q$ .



(b) ToF-SIMS Spektrum von 100  $m/q$  - 200  $m/q$ .

**Abbildung 4.25:** ToF-SIMS Spektrum im Bereich der Natrium-Interphase (157 nm - 236 nm) für positive Ionen. Übersichtshalber wurden nur Natrium-Fragmente im Massenspektrum markiert.

Hier wird ebenso deutlich, dass unter anderem auch anorganische Zersetzungsprodukte wie  $\text{Na}_2\text{O}^+$  oder  $\text{Na}_3(\text{OH})_2^+$  in der Interphase existieren. Das Vorhandensein organischer Zersetzungsprodukte kann jedoch ausgeschlossen werden, da sich in diesem System keine organische Komponenten befinden.

Ein weiteres interessantes Detail, welches in Abbildung 4.24 beobachtet werden kann, ist, dass das Natrium-Signal innerhalb der Platinschicht mit 5 mol% bis 10 mol% erhöht ist und unmittelbar hinter der Platinschicht (in Richtung des Ionentransports) steil ansteigt und damit die Partikel auf der Platin-Elektrode

anzeigt. Des Weiteren ist in Abbildung 4.22 zu sehen, dass diese Partikel in einem Bereich analog der bombardierten Fläche existieren, sodass angenommen werden kann, dass Natrium durch die Platin-Elektrode diffundiert ist. Die Platin-Elektrode ist ein dünner Film mit einer Dicke von 100 nm, welcher mittels Kathodenzerstäubungs-Anlage aufgebracht wurde. Es ist bekannt, dass mit Hilfe der Kathodenzerstäubung keine homogene Oberfläche erhalten wird, sondern vielmehr ein Film, bestehend aus dicht aneinander gepackten Platin-Körnern. Diese Körner<sup>6</sup> (engl. *grains*) können, abhängig von der Filmdicke, der Depositionszeit oder des Substrates eine Dicke von wenigen Nanometer bis über 100 nm erreichen [223, 224]. Ebenso ist bekannt, dass in polykristallinen Metallen, also Metallen aus vielen Kristallen in unterschiedlicher Orientierung, eine Diffusion entlang der Korngrenze (engl. *grain boundary* (GB)) möglich ist [37, 225]. So liegt der Schluss nahe, dass Natrium durch die Platin-Elektrode entlang der Platin-Korngrenzen diffundiert und sich auf diese Weise auf der Rückseite der Elektrode in Form von Natrium-Inseln anlagern kann. Jedoch reicht die vorhandene Datenlage nicht aus, um abschließend eine konkrete Aussage über diesen Diffusionsvorgang treffen zu können. Daher scheint es ratsam, weitere Experimente zur Alkali-Diffusion in Platin-Filmen entlang der Korngrenzen durchzuführen.

### 4.1.3 Elektrochemische Betrachtung der Prozesse an der Glas-Elektroden-Grenzschicht

In Kapitel 4.1.1.4 und Kapitel 4.1.2.3 wurde gezeigt, dass sich in Festkörperelektrolyten sowohl Alkaliionen als auch Calciumionen bewegen können. Aufgrund der mittels Alkaliionen aufgeladenen Glasoberfläche und der geerdeten Rückseitenelektrode werden die Alkaliionen entlang der sich ausbildenden Potential- und Konzentrationsgradienten in Richtung der Rückseitenelektrode transportiert und mithin an dieser neutralisiert. Experimentell wurde gezeigt, dass die mobilen Alkaliionen nicht im gleichen Maße wie die Calciumionen,

---

<sup>6</sup>Als Körner werden perfekte Kristalle in einer bestimmten Orientierung verstanden [37].

sondern sogar nur eine Alkalispezies, an der Rückseitenelektrode neutralisiert und abgeschieden wird. In diesem Abschnitt liegt daher der Fokus auf den elektrochemischen Prozessen, welche an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzschicht ablaufen.

Ein wesentlicher Teil der nachfolgenden Ergebnisse in diesem Abschnitt wurde vorab in der Zeitschrift *Electrochimica Acta* (Volume 191) veröffentlicht [186].

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen oder auch Legierungen aus flüssigen Systemen ist bereits gut erforscht. Gerade im Bereich von wässrigen Systemen ist im Bereich der Galvanotechnik oder der Elektrolyse die elektrochemische Abscheidung von großer industrieller Bedeutung [226]. Dabei handelt es sich meist um die elektrochemische Abscheidung von Übergangsmetallen wie Nickel, Chrom, Kupfer oder Titan, die gezielte Abscheidung von verschiedensten Legierungen, Metallen oder sogar die Abscheidung von Nichtmetallen wie Selen oder Arsen [227]. Des Weiteren ist es möglich, Metalle elektrochemisch aus nicht wässrigen Systemen (Toluol, Ethanol, Acetonitril etc.) oder auch Salzschnmelzen abzuscheiden [228]. Grundsätzlich werden bei der Elektrolyse Elektroden in ein Elektrolysebad, also eine Flüssigkeit, die das abzuscheidende Metall als gelöstes Metallsalz enthält, überführt. Durch Anlegen einer Spannung<sup>7</sup> an die Elektroden wird dann das in der Lösung befindliche Metallkation an der Kathode abgeschieden. Die elektrochemische Abscheidung von Metallen ist ebenfalls in Festkörperelektrolyten möglich, wie zum Beispiel die Silberabscheidung in nanostrukturierten Festkörperelektrolyten oder die Lithiumabscheidung in nanoporösen Festkörperelektrolyten [229–231]. Sowohl im Glassystem  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) als auch im Borosilikatglas D263 T wurde gezeigt, dass zunächst lediglich ein Metall, nämlich das mobilste Alkalimetall, an der Rückseitenelektrode abgeschieden wird. Aus elektrochemischer Sicht bedeutet das, dass Alkaliionen zunächst in Richtung der Elektrode transportiert werden, wodurch sich an dieser ein entsprechendes Potential einstellt. Dieses Potential steigt so lange, bis mindestens ein Wert entsprechend der Zersetzungsspannung erreicht wird, wodurch

---

<sup>7</sup>Die erforderliche Zersetzungsspannung setzt sich aus verschiedenen Beiträgen wie z.B. auftretende Polarisationspotentiale an den Elektroden oder auch der Überspannung zusammen.

die elektrolytische Teilreaktion, wie beispielsweise die der Natriumreduktion  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$ , starten kann. Diese Zersetzungsspannung kann schließlich aus dem Redoxpotential ermittelt werden, welche durch die Differenz der Elektrodenpotentiale von Anode und Kathode berechnet werden kann. Bei Standardbedingungen kann zur besseren Vergleichbarkeit die elektrochemische Spannungsreihe (s. Tabelle 4.13) herangezogen werden.

**Tabelle 4.13:** Standardpotential  $E$  für die Reduktion der Kationen nach [193].

|                | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Rb}^+$ | $\text{Cs}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ |
|----------------|---------------|--------------|---------------|---------------|------------------|
| $E / \text{V}$ | -2.71         | -2.93        | -2.98         | -2.92         | -2.87            |

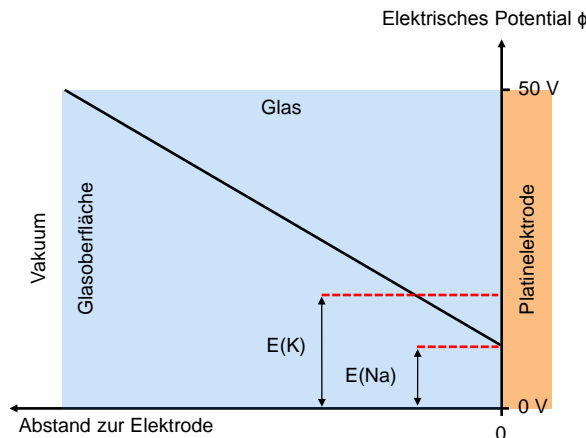
Also beträgt das Standardpotential für die Reduktion von Natrium  $E = -2.71 \text{ V}$  und für Kalium  $E = -2.93 \text{ V}$  [193]. Dies gilt jedoch nur für wässrige Systeme bei Standardbedingungen. Aus der NERNST-Gleichung (Gleichung 4.9) kann schließlich das konzentrationsabhängige Elektrodenpotential bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden.

$$E = E + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (4.9)$$

mit:  $E$  = Elektrodenpotential,  $a$  = Aktivität des jeweiligen Redox-Partners.

Hier wird deutlich, dass die Reihenfolge der Redoxpotentiale bei verschiedenen Temperaturen gleich bleibt und sich lediglich der Absolutwert ändert. Zudem ist die Aktivität unter anderem auch von der Konzentration abhängig. Im untersuchten D263 T-Glas wird eine höhere Konzentration für Natrium gefunden (vgl. Kapitel 2.1.3). Folglich kann angenommen werden, dass an der Rückseitelektrode das elektrische Potential steigt, bis Natrium abgeschieden wird, und es nicht weiter steigt, um Kalium reduzieren zu können. Schematisch ist diese Situation in Abbildung 4.26 dargestellt. Jedoch ist gleichermaßen bekannt, dass mittels Elektrolyse auch Legierungen abgeschieden werden können, wenn mehrere Metallionen in Lösung sind [228,232,233]. Im vorliegenden Fall stellt sich also die Frage, weshalb keine Legierung aus den sich bewegenden Alkaliionen abgeschieden wird.

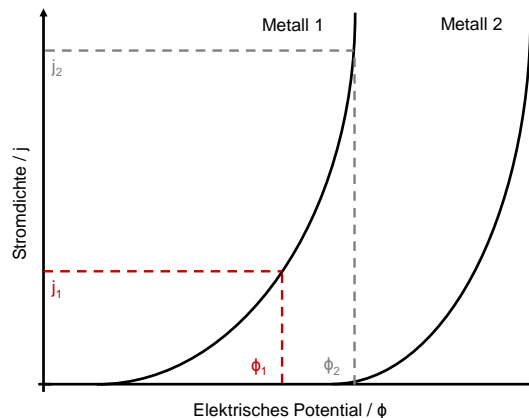




**Abbildung 4.26:** Schematische Darstellung des Potentialabfalls über die Glasdicke und des sich einstellenden Potentials an der Rückseitenelektrode. Abbildung nach [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

Um Legierungen abscheiden zu können, müssen zunächst einige Voraussetzungen erfüllt sein. Unter anderem müssen Konzentrationsverhältnisse, Stromdichte- oder auch Temperaturverhältnisse exakt aufeinander abgestimmt sein, damit neben der edleren Komponente auch die unedlere Komponente abgeschieden werden kann [234]. Eine solche Situation ist beispielsweise möglich, wenn die Stromdichte-Potential-Kurven der einzelnen Metalle sehr eng beieinander liegen. Also stellt sich bei einer bestimmten Stromdichte ein Potential an der Elektrode ein, welches ausreichend hoch ist, um beide Metalle abscheiden zu können. Schematisch wird diese Situation in Abbildung 4.27 dargestellt. Anhand dieser Abbildung können zwei Situationen beschrieben werden. Im ersten Fall wird durch das Experiment eine Stromdichte  $j_1$  vorgegeben, wodurch sich ein elektrisches Potential  $\phi_1$  einstellt, bei dem lediglich Metall 1 reduziert werden kann. Im zweiten Fall wird nun die Stromdichte zu  $j_2$  erhöht, sodass sich das Potential  $\phi_2$  einstellt, bei dem beide Metalle abgeschieden werden können [234]. Die Abscheidung erfolgt dabei nicht im gleichen Maße, sondern viel mehr im Verhältnis der Stromdichten der Metalle zueinander.

Zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungen wird eine Stromdichte in der Größenordnung von  $\text{mA}/\text{cm}^2$  benötigt. Im vorliegenden Fall lag die Größenordnung der Stromdichte im Bereich von  $\text{nA}/\text{cm}^2$ . Diese scheint so gering zu sein,



**Abbildung 4.27:** Schematische Darstellung von Stromdichte-Potentialkurven zweier Metalle. Abbildung nach [186] mit freundlicher Genehmigung der Elsevier GmbH.

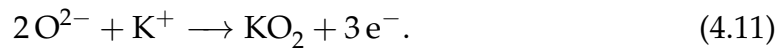
dass sich ein Potential einstellt, bei dem lediglich das edlere Metall, nämlich Natrium, abgeschieden wird. Aus den unbearbeiteten Daten der ToF-SIMS-Messung, welche sehr empfindlich für Alkaliionen ist, wird deutlich, dass im Bereich der Phasengrenze das Kalium-Signal eine minimale Akkumulation aufweist (vgl. *logarithmische* Auftragung der ToF-SIMS-Ergebnisse in Abbildung 4.19,  $^{39}\text{K}$ -Signal). Ein Erklärungsansatz dafür ist, dass sich bei der vorhandenen Stromdichte ein Potential einstellt, bei dem zwar beide Metalle abgeschieden werden, jedoch das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der Natriumdeposition liegt, was dem zweiten Fall aus Abbildung 4.27 entspräche. Das Gleichgewicht kann dabei so stark auf der Seite der Natriumdeposition liegen, dass zwar ein qualitativer Nachweis der Kaliumdeposition möglich ist, diese jedoch so gering ist, dass sie nicht quantifiziert werden kann.

Wie in Abbildung 4.10(b) (Kapitel 4.1.1.4) gezeigt wurde, geben ToF-SIMS-Ergebnisse einen Hinweis darauf, dass sich die chemische Umgebung an der Elektroden-Glas-Grenzschicht verändert hat, was dort durch die erhöhten Sekundärionensignale deutlich wird. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass nach einer bestimmten Bombardierungszeit negative Ströme gemessen wurden. Im durchgeführten Experiment wurden Kaliumionen auf ein Glas der Zusammensetzung  $40 \text{ CaO} \cdot 15 \text{ K}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  aufgebracht. Durch die adsorbierten Kaliumionen wird

ein positives Oberflächenpotential auf der Probe ausgebildet, wodurch es zusammen mit der geerdeten Rückseite zu einem negativen Potentialgefälle durch die Probe kommt. Dies und der sich gleichermaßen ausbildende Konzentrationsgradient sind die Triebkräfte für die Diffusion der Kaliumionen im vorliegenden Glas. Folglich sollten nur positive Ströme gemessen werden. Die Tatsache, dass negative Ströme gemessen werden, lässt annehmen, dass neben der Reduktion von Kaliumionen auch die Oxidation von beispielsweise Sauerstoff von Bedeutung sein kann, da hier nach Reaktionsgleichung 4.10 Elektronen freigesetzt werden



Durch die Anwesenheit von Kalium besteht auch die Möglichkeit der Hyperoxid-Bildung. Wie in Ref. [235] gezeigt, kann sich in einer Kalium-Oxid-Batterie beim Entladeprozess aus  $\text{O}_2$  und  $\text{K}^+$  Kaliumhyperoxid ( $\text{KO}_2$ ) bilden. Folglich könnten nach Reaktionsgleichung 4.11 durch Bildung eines Hyperoxids drei Elektronen zur Verfügung gestellt werden



Jedoch muss beachtet werden, dass kontinuierlich positive Kaliumionen in das Glas inkorporiert werden und an der Glas-Elektroden-Grenzschicht lediglich Elektronen freigesetzt werden, was zur Folge hat, dass das Glas lokal einen hohen positiven Ladungsüberschuss ausbildet, was zur Ladungstrennung führen müsste. Zur detaillierten elektrochemischen Beschreibung sind weitere Messungen nötig, um die beobachteten Effekte zu erklären. Eine Möglichkeit ist, die Glassysteme mittels niederenergetischem Elektronen-Bombardement zu untersuchen. Erste Experimente zeigten bereits ein ähnliches Verhalten der ToF-SIMS-Konzentrationsprofile an der Elektroden-Glas-Grenzschicht [131]

### 4.2 Praseodym-Manganoxid

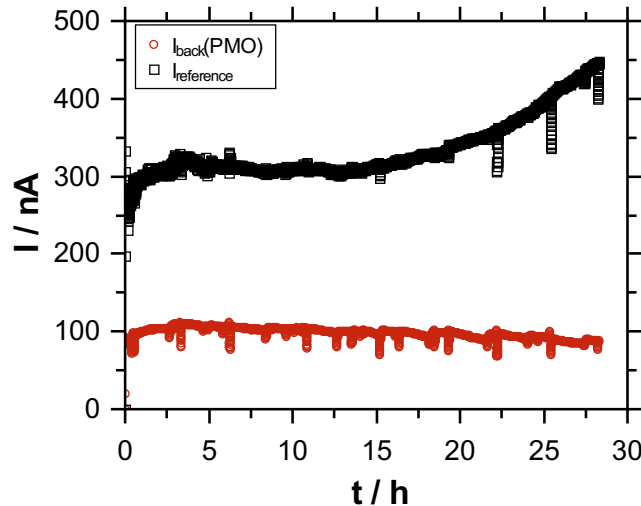
Neben amorphen Festkörperelektrolyten mit ionischen Leitfähigkeiten in einer Größenordnung von  $10^{-10}$  S/cm und elektrisch isolierenden Eigenschaften wurde in dieser Arbeit ein kristallines Material in Form von Praseodym-Manganoxid (PMO) erstmals mit dem BIIT untersucht. Bei PMO handelt es sich um ein Mineral, welches in der verzerrten Perowskit-Struktur kristallisiert. Es besitzt eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit von 0.4 S/cm bei 290 K bis hin zu 80 S/cm bei 1000 K [30, 87, 236]. Die Besonderheiten der Perowskit-Struktur (Kapitel 2.2) verleihen dem Material Eigenschaften, welche in vielen technischen Bereichen wie in der Photovoltaik oder auch in der Brennstoffzellentechnologie eine Anwendung finden können [66, 237, 238].

Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des PMO ist es nicht möglich, die Probenoberfläche aufzuladen und einen Potentialgradient durch die Probe zu erzeugen, da adsorbierte Alkaliionen wahrscheinlich direkt an der Probenoberfläche neutralisiert werden. Folglich sollten die adsorbierten Alkaliionen zu einem Konzentrationsgradienten an der Probenoberfläche führen, welcher die treibende Kraft für den Ionentransport ist. Ziel dieses Kapitels ist es, zu zeigen, dass mit Hilfe des BIITs und der ToF-SIMS die Ionentransportprozesse nicht nur in schlecht leitfähigen Materialien untersucht werden kann, sondern, dass die Methoden auch zur Bestimmung der Ionentransportprozesse in hoch leitenden Materialien geeignet ist. Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse sind in einer engen Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Christian Jooss (Institut für Materialphysik, Göttingen) entstanden. Dabei wurden die Synthese von  $\text{PrMnO}_3$  sowie die Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Messungen mit Ionenfeinstrahlanlage und EDX-Messungen durch den Kooperationspartner durchgeführt.

#### 4.2.1 Ergebnis der BIIT-Messung

Die Diffusion von Kaliumionen durch Praseodym-Manganoxid wurde mittels BIIT untersucht. Hierfür wurde eine PMO Dünnschicht-Probe mit einem niederenergetischen Kaliumionenstrahl ( $E_{\text{Kin}} = 10$  eV) bestrahlt. Wie in Abbildung 4.28 zu sehen ist, wurde im Mittel ein Rückseitenstrom von  $98 \text{ nA} \pm 7 \text{ nA}$  über eine Dauer

von 28.3 Stunden bei einer Temperatur von 35 °C gemessen. Mithin erreichen Kaliumionen entsprechend einer Ladung von 10 mC das Material. Dabei hatte der an einem 95%-Transmissionsnetz gemessene Referenzstrom<sup>8</sup> eine Stärke von 200 nA bis 450 nA.



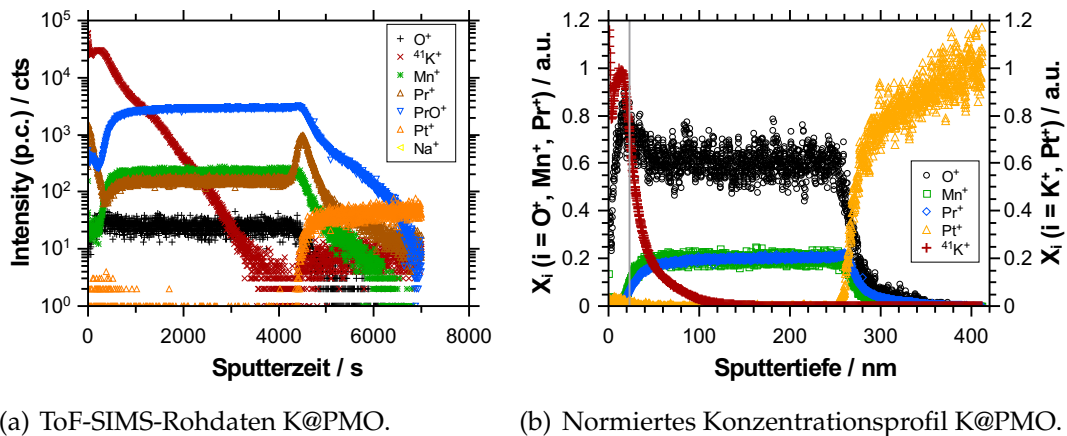
**Abbildung 4.28:** Strom-Zeit-Verlauf der BIIT-Messung von PMO mit einem 10 eV-Kaliumionenstrahl über eine Dauer von 28.3 Stunden.

Wird berücksichtigt, dass ein Teil des zur Verfügung gestellten Referenzstromes durch die verwendete Stahlmaske weiter begrenzt wird und zudem Ionen reflektiert und gestreut werden, zeigt die Messung, dass ein Großteil des bereitgestellten Ionenstroms auch zu einem entsprechenden Neutralisationsstrom führte. Ab einer Bombardierungszeit von 15 Stunden wird beobachtet, dass der Referenzstrom stark ansteigt, wohingegen der gemessene Rückseitenstrom konstant bei etwa 98 nA bleibt. Das würde bedeuten, dass der gemessene Rückseitenstrom durch den Widerstand des PMO begrenzt wird, was einer Leitfähigkeit von  $5.1 \cdot 10^{-13} \text{ S/cm}$  entspräche. Da jedoch deutlich höhere Leitfähigkeiten erwartet werden, ist davon auszugehen, dass der Ionenstrom inhomogen in einem Bereich anstieg, welcher durch die verwendete Maske und einer isolierenden Lackschicht (*Allresist*, AR\_N 7520.18) mit 8 mm Innendurchmesser begrenzt wurde.

<sup>8</sup>Bei dem dargestellten Referenzstrom handelt es sich um das zehnfache des gemessenen Online-Blindstromes [212].

### 4.2.2 Chemische Diffusion von Kaliumionen in PMO

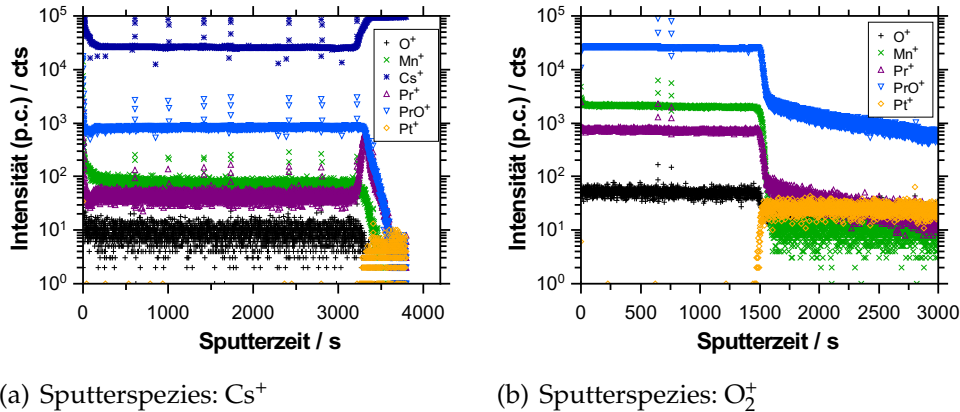
Mit Hilfe von ToF-SIMS-Messungen wurde auch der Konzentrationsverlauf von Kaliumionen in PMO untersucht. Hierfür wurde aus den erhaltenen ToF-SIMS-Rohdaten mittels einer geeigneten Normierung die stöchiometrische Zusammensetzung des PMO entsprechend des molaren Verhältnisses  $x_i^0$  von  $O^+$ ,  $Mn^+$  und  $Pr^+$  erhalten. Wie im Verlauf dieses Kapitels weiter thematisiert wird, wurde mittels fokussierter Ionenstrahl eine Lamelle aus dem untersuchten PMO herausgeschnitten, welche für Elektronen transparent ist und mittels TEM untersucht werden konnte. Auf diese Weise konnte in der Lamelle eine mittlere Schichtdicke des PMO von 259 nm bestimmt werden [239]. Dieser Wert wurde, aufgrund der deutlich höheren Genauigkeit, als es die zur Verfügung stehende Alternative, das Profilometer, zulässt, zur Kalibrierung der Dicke der PMO-Schicht der ToF-SIMS-Daten verwendet. Die erhaltenen ToF-SIMS-Ergebnisse sind in Abbildung 4.29 dargestellt. Abbildung 4.29(b) stellt das normierte Konzentrationsprofil dar, dessen Normierungsmethode im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben wird.



**Abbildung 4.29:** Normiertes Konzentrationsprofil auf molare Anteile der Ionen, erhalten aus ToF-SIMS-Rohdaten nach dem BIIT-Experiment K@PMO.

Bei genauem Betrachten der Abbildung 4.29 fällt auf, dass es sich bei dem  $Pr^+$ -Signal aus Abbildung 4.29(b) um das  $PrO^+$ -Signal aus Abbildung 4.29(a) handelt und das eigentliche  $Pr^+$ -Signal an der Grenzschicht PMO-Pt einen Peak aufweist.

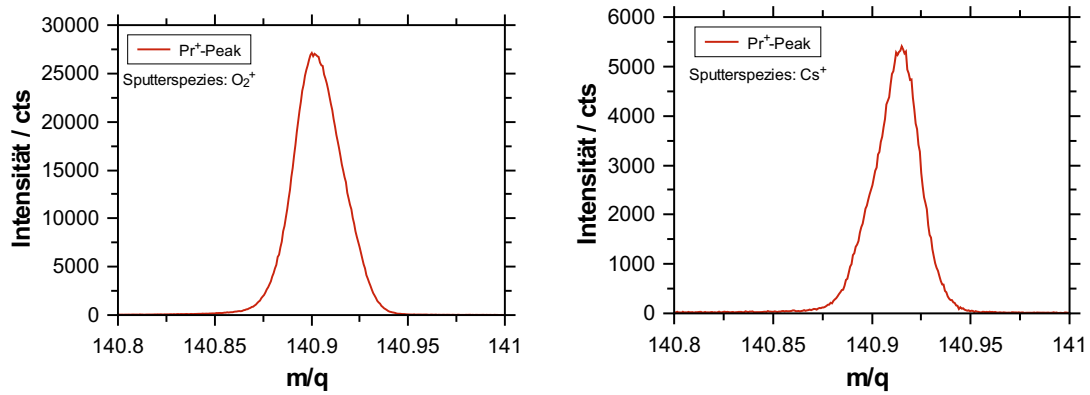
Im vorliegenden Fall wurde als Sputterspezies  $\text{Cs}^+$  verwendet. Eine Vergleichsmessung mit der Sputterspezies  $\text{O}_2^+$  und  $\text{Cs}^+$  an einer Schwesterprobe zeigt, dass bei einem Sputterprozess mit  $\text{O}_2^+$  dieser Peak nicht auftritt (Abbildung 4.30).



**Abbildung 4.30:** Konzentrationsprofile der Schwesterprobe  $\text{PrMnO}_3$  ITK171 - die Sputterspezies  $\text{O}_2^+$  und  $\text{Cs}^+$  im direkten Vergleich.

Der Sputtervorgang mit Cäsium hat zur Folge, dass die Zusammensetzung der Probe verändert wird und damit auch cäsiumhaltige Fragmente in der Massenanalyse detektiert werden können, obwohl Cäsium im PMO nicht enthalten ist. Dementsprechend wird angenommen, dass das  $\text{Pr}^+$ -Signal ( $m/q = 140.9077$ ) mit Cäsium-Fragmenten interferiert. In Betracht kommt das Fragment  $\text{Cs}_2\text{O}^{++}$  mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 140.9052. Die beiden Massenfragmente  $\text{Pr}^+$  und  $\text{Cs}_2\text{O}^{++}$  können bei einer Massenauflösung von  $R = 8000$  ( $\Delta m_{140} = 0.02$ ) nicht mehr getrennt voneinander detektiert werden. Dagegen finden sich bei dem  $\text{PrO}^+$ -Signal keine störenden Interferenzen, sodass bei diesem Signal von einer richtigen Darstellung des molaren Anteils von  $\text{Pr}^+$  ausgegangen wird. Einen Hinweis darauf geben auch die ToF-SIMS-Massenspektren des PMO. Werden die oberen Monolagen der Probe mit  $\text{O}_2^+$  abgetragen, so wird ein relativ symmetrischer Peak mit einem geringen *Tailing*<sup>9</sup> ( $T = 1.19$ ) beobachtet.

<sup>9</sup>Mit den Begriffen *Fronting* ( $T < 1$ ) und *Tailing* ( $T > 1$ ) werden in der Chromatographie Peaksymmetrien beschrieben. Bei einer Höhe von 10% des Peakmaximums werden die zeitlichen Abstände von Peakanfang bis Peakmaximum ( $a$ ) und von Peakmaximum bis Peakende ( $b$ ) bestimmt. Der Quotient aus  $b$  und  $a$  beschreibt den Symmetriefaktor  $T$ . Bei der Interpretation der Peaksymmetrien in der Chromatographie liegt  $T$  zwischen den Werten 0.8 und 1.2 [240].



(a)  $\text{Pr}^+$ -Peak bei verwendeter  $\text{O}_2^+$ -Sputtergun. (b)  $\text{Pr}^+$ -Peak bei verwendeter  $\text{Cs}^+$ -Sputtergun.

**Abbildung 4.31:** Vergleich der detektierten Massenpeaks von Praseodym bei der Verwendung unterschiedlicher Sputterkanonen.

Das spricht für eine annähernd ideale Verteilung nach Gauß (s. Abbildung 4.31(a)). Dagegen kann in Abbildung 4.31(b) beobachtet werden, dass bei verwendeter  $\text{Cs}^+$ -Sputterspezies im Massenspektrum ein etwas stärkeres *Fronting*<sup>9</sup> ( $T = 0.7$ ) beobachtet wird. Dieses kann durch das etwas leichtere Fragment  $\text{Cs}_2\text{O}^{++}$  verursacht werden. Um den möglichen Einfluss des  $\text{Cs}_2\text{O}^{++}$  und anderen cäsiumhaltigen Fragmenten zu vermeiden, wurde schließlich zur Interpretation des Praseodyms das  $\text{PrO}^+$ -Konzentrationsprofil verwendet. In Abbildung 4.30(b) ist dargestellt, dass die Konzentrationsprofile von  $\text{Pr}^+$  und  $\text{PrO}^+$  den gleichen qualitativen Verlauf zeigen.

Um aus den unveränderten ToF-SIMS-Daten aus Abbildung 4.29(a) das normierte Tiefenprofil 4.29(b) zu erhalten, wurde im Volumen von PMO zwischen 100 nm und 200 nm das gemittelte Ionensignal in Beziehung zu dementsprechenden molaren Anteil des Ions mit Hilfe von Gleichung 4.12 gesetzt

$$x_i^0 = \frac{n_i^0}{n_{\text{O}^+}^0 + n_{\text{Mn}^+}^0 + n_{\text{Pr}^+}^0} = a_i \cdot I_i, \quad (4.12)$$

mit  $i = \text{O}^+, \text{Mn}^+, \text{Pr}^+$ .

Da zunächst nicht bekannt ist, ob durch das eingetragene Kalium - entweder als  $\text{K}^+$ -Ion oder  $\text{K}^0$ -Neutralteilchen - ein anderes Ion eins zu eins verdrängt wird



oder ob Zwischengitterplätze oder Leerstellen besetzt werden, wird Kalium unabhängig von PMO im Bereich der Oberfläche auf Eins normiert. Aufgrund des instationären Effektes (engl. *transient effect*) wird das Kaliumionen-Signal in den ersten 3 nm nicht berücksichtigt [241,242]. Ebenso wird das  $\text{Pt}^+$ -Signal nicht bei der Normierung des PMO berücksichtigt und folgerichtig wie Kalium auf Eins normiert.

Aus Abbildung 4.29(b) ist ersichtlich, dass etwa in den ersten 20 nm lediglich Kalium und Sauerstoff vorhanden sind, bevor die PMO-Matrix beginnt, welche anhand des Wendepunkts des  $\text{Mn}^+$ -Signals identifiziert wird. Wie auch die TEM-Ergebnisse zeigen werden, deutet dies darauf hin, dass Kaliumionen auf PMO abgeschieden wurden und dort aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit neutralisiert werden. Durch das Überführen des bombardierten PMO aus der BIIT-Apparatur in die ToF-SIMS-Apparatur ist es möglich, dass das abgeschiedene Kalium an Luft zu  $\text{K}_2\text{O}$ , beziehungsweise durch Luftfeuchtigkeit und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  reagiert, wodurch sich das erhöhte Sauerstoff-Signal im Frontbereich erklären lässt. Eine weitere Erklärung für das leicht erhöhte Sauerstoff-Signal ist der Sauerstoffionentransport in Perowskiten. Mittels  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  Isotopenaustausch-Tiefenprofilierungen konnte im Perowskit  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$  (LSM) eine Sauerstoff-Leerstellendiffusion gemessen werden, welche sich bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C in Größenordnungen von  $3.1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  bis  $6.6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  befindet [243]. Darüber hinaus konnte mit Hilfe von Sauerstoff-Permeations-Messungen in Strontium-dotierten Lanthan- und Praseodym-Manganoxiden die Sauerstoffionen-Leitfähigkeit bestimmt werden, die bei 800 °C Werte von  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  und  $3.4 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  annimmt [244]. Somit ist denkbar, dass durch die an der PMO-Oberfläche adsorbierten Kaliumionen und ihrer Sauerstoffaffinität ein chemisches Potential ausgebildet wird, welches die Triebkraft für die Diffusion von Sauerstoffionen sein könnte. Allerdings ist zu beachten, dass die genannten Diffusionskoeffizienten und Leitfähigkeiten einerseits sehr gering sind und andererseits bei hohen Temperaturen um 700 °C auftreten. Die BIIT-Messung wurde dagegen bei einer Temperatur von 35 °C durchgeführt, sodass hier um mehrere Größenordnungen geringere Leitfähigkeiten und Diffusionskoeffizienten für Sauerstoffionen erwartet werden. Dementsprechend ist es durchaus fraglich, ob in der kurzen

Bombardierungszeit von 28.3 Stunden und den erwarteten deutlich geringeren Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten ein signifikanter Anstieg des ToF-SIMS-O<sup>+</sup>-Signals durch Sauerstoff-Leerstellendiffusion beobachtet werden kann.

In Abbildung 4.29(b) ist darüber hinaus zu sehen, dass das Kaliumionen-Signal nicht nur vor der PMO-Matrix beobachtet werden kann, sondern auch, dass innerhalb des PMO ein Kalium-Konzentrationsprofil vorhanden ist. Wird erneut angenommen, dass der SIMS Matrixeffekt keine zentrale Rolle spielt, kann das Konzentrationsprofil entsprechend des zweiten FICKschen Gesetzes gelöst werden, um den Diffusionskoeffizienten von Kalium in PMO zu erhalten. Mit Hilfe der in Kapitel 2.3 vorgestellten Lösungen der Diffusion in Festkörpern war es jedoch zunächst nicht möglich, das experimentell erhaltene Konzentrationsprofil für Kalium in PMO zu beschreiben. Folglich wird für die Beschreibung des experimentell erhaltenen <sup>41</sup>K<sup>+</sup>-Konzentrationsprofils die Summe zweier Gaußkurven (Gleichung 4.13) verwendet

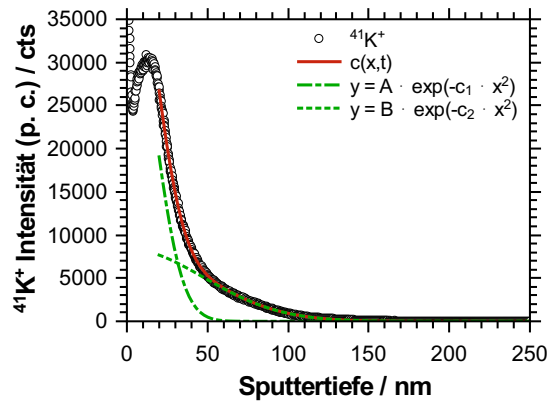
$$c(x, t) = A \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_1t}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2t}\right). \quad (4.13)$$

In Abbildung 4.32 ist das unveränderte und experimentell bestimmte Konzentrationsprofil von <sup>41</sup>K<sup>+</sup> dargestellt. Für die Anpassung von  $c(x, t)$  wurde  $1/(4Dt)$  als  $c_x$  zusammengefasst. Dabei sind die Gleichung 4.13 als rote Linie und die darin enthaltenen einzelnen Gaußkurven als grün gestrichelte Linien dargestellt. Die Fit-Parameter sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Aus den Parametern  $c_1$  und  $c_2$  konnten schließlich die Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  bestimmt werden.

**Tabelle 4.14:** Fit-Parameter der Gaußfunktion aus Abbildung 4.32 und die erhaltenen Diffusionskoeffizienten für Kalium in PrMnO<sub>3</sub> bei 35 °C.

| $c_1$   | $A$    | $D_1 / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ | $c_2$   | $D_2 / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ | $t / \text{s}$ |
|---------|--------|----------------------------------|---------|----------------------------------|----------------|
| 1.74E-3 | 3.8E+4 | 1.4E-17                          | 2.20E-4 | 1.1E-16                          | 101896         |

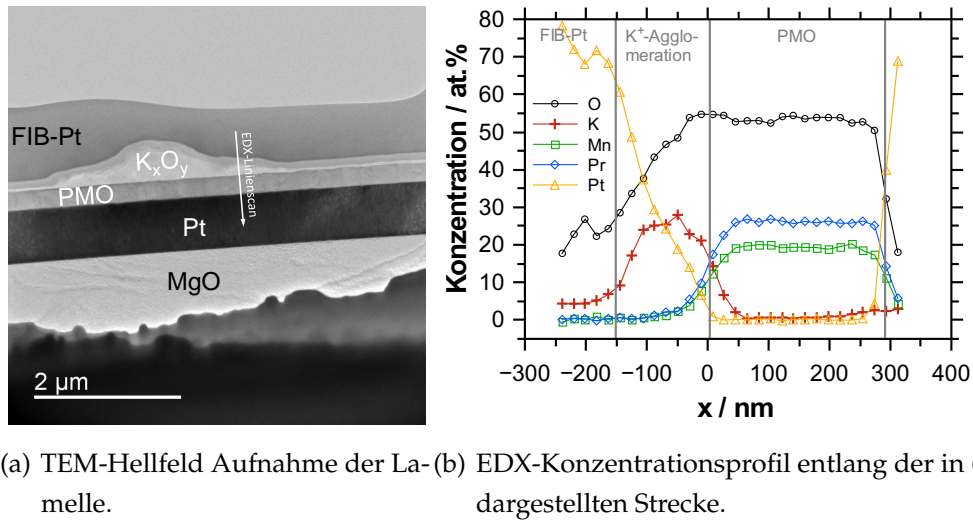
Die exponentielle Anpassung stimmt mit einer Güte von  $R^2 = 0.999$  sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Aus den ermittelten Parametern  $c_1$  und  $c_2$  wurden die Diffusionskoeffizienten  $D_1 = 1.4\text{E-}17 \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $D_2 = 1.1\text{E-}16 \text{ cm}^2/\text{s}$  ermittelt. Fraglich ist, inwieweit die ermittelten Diffusionskoeffizienten der Dif-



**Abbildung 4.32:** Konzentrationsprofil von  $^{41}\text{K}^+$  in  $\text{PrMnO}_3$  bei  $35\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Zeit von 101896 s (schwarze Symbole). Die rote Linie stellt die Summe beider Gaußkurven (grün gepunktete Linien) dar ( $A$ ,  $B$ : prä-exponentielle Faktoren;  $c_1$ :  $\frac{1}{4D_1t}$ ;  $c_2$ :  $\frac{1}{4D_2t}$ ;  $x$ : Sputtertiefe).

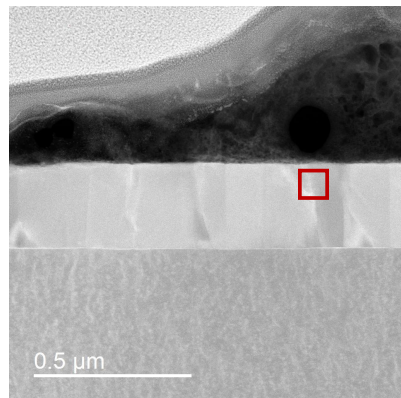
fusion des Kaliums in PMO zugeordnet werden können, da hierfür womöglich zwei unabhängige Diffusionswege existieren müssen. Da diese mittels ToF-SIMS nicht aufgelöst werden können, wurde das  $\text{K}^+$ -bombardierte PMO mittels TEM im Hinblick auf diese Fragestellung, ob unabhängige Diffusionswege detektiert werden können, untersucht. In Abbildung 4.33 ist eine TEM-Aufnahme einer elektronentransparenten Lamelle, präpariert mittels FIB, des  $\text{K}^+$ -bombardierten PMO abgebildet. Dort ist zu erkennen, dass sich auf dem PMO eine homogene Schicht mit einer Dicke von etwa 30 nm abgeschieden hat und sich vereinzelt Agglomerationen mit Dicken über 500 nm bilden. ToF-SIMS- (Abbildung 4.29(b)) und EDX-Messungen zeigen, dass es sich dabei um Kalium handelt.

Um die Struktur des PMO im Hinblick auf mögliche Diffusionswege zu untersuchen, wurden weitere hochauflösende TEM-Bilder aufgenommen, welche in Abbildung 4.34 dargestellt sind. Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass innerhalb des PMO kolumnare Strukturen existieren. Es konnte beobachtet werden, dass im Bereich dieser Kolumnarstruktur Korngrenzen zwischen zwei Körnern mit gleicher kristallographischer Ausrichtung aber verschiedener Orientierung relativ zueinander auftreten (Abbildungen 4.34(b) und fouriertransformierte Abbildung 4.34(c)). Die Kolumnarstruktur wird dabei womöglich durch einen ferroelastischen Übergang von einer kubischen zu einer orthorhombischen Kristallstruktur im Bereich der Beschichtungstemperatur bei der Herstellung der PMO-Schichten

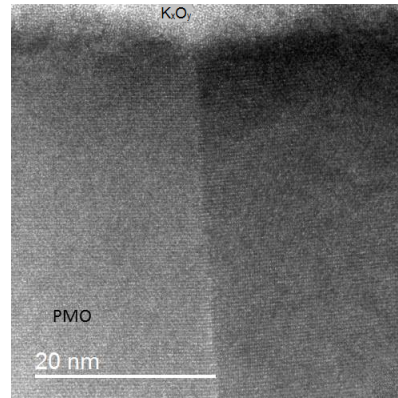


**Abbildung 4.33:** Übersichtliche TEM-Aufnahme der herausgeschnittenen Lamelle aus dem  $K^+$ -bombardierte PMO. Der in (a) dargestellte Pfeil stellt die Position der EDX-Messung dar [239]. Gemessen durch T. Kramer.

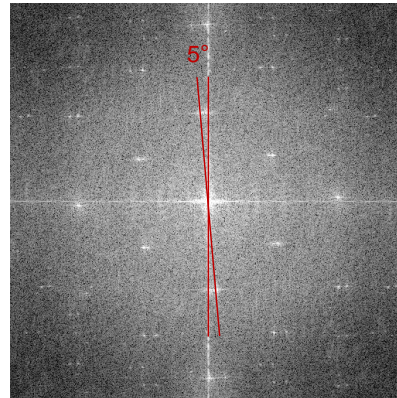
verursacht [239, 245]. In Abbildung 4.34(a) ist dargestellt, dass diese Kleinwinkelkippkorngrenze mit einer Verkippung von  $5^\circ$  und Kolumnarstrukturen vereinzelt in der PMO-Matrix auftreten. Mithin können zwei Diffusionswege - (i) die Volumendiffusion und (ii) die Diffusion entlang der Kolumnarstruktur - beschrieben werden. Mit Hilfe der HARRISON-Klassifikation kann nicht unmittelbar gezeigt werden, um welchen Typ der Korngrenzendiffusion es sich handelt. Die Tatsache, dass das Konzentrationsprofil von Kalium durch die Summe zweier Gaußfunktionen sehr gut beschrieben werden kann, lässt die Annahme zu, dass es sich hier um eine örtlich getrennte Volumendiffusion und Korngrenzendiffusion des Typs A handelt. Durch die ToF-SIMS-Analyse wird das Konzentrationsprofil über die Analysefläche gemittelt, wodurch es zur Überlagerung der beiden gaußförmigen Konzentrationsprofile kommt. Es ist bekannt, dass die Korngrenzendiffusion deutlich schneller verläuft, als die Volumendiffusion [37]. Mithin kann die Volumendiffusion von Kalium in PMO  $D_1$  (Tabelle 4.14) zugeordnet werden. Bei der Korngrenzendiffusion des Typs A wird aus der Diffusionsgleichung 2.6 ein effektiver Diffusionskoeffizient erhalten, der als Summe aus Volumendiffusion und Korngrenzendiffusion verstanden wird. Dieser hängt maßgeblich von der größeren Korngrenzendiffusion ab und kann  $D_2$  zugeordnet werden.



(a) Kolumnare Strukturen in PMO.



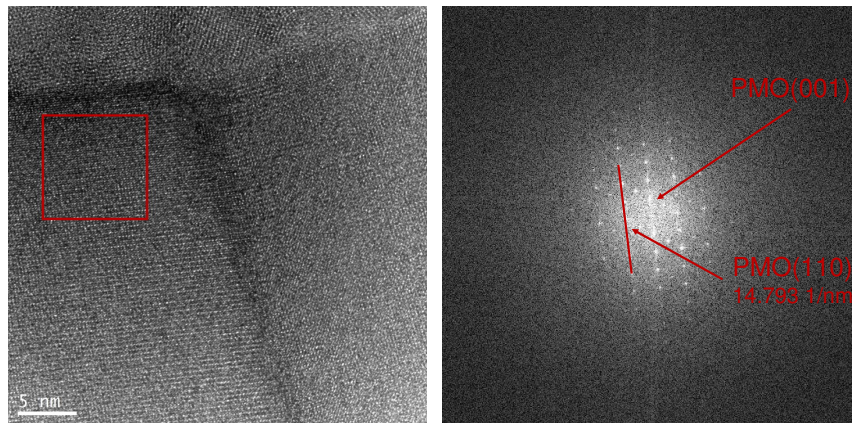
(b) Hochauflösende TEM-Aufnahme des roten Bereichs aus (a).



(c) Beugungsmuster mit Kleinwinkelkippkorngrenze.

**Abbildung 4.34:** TEM-Studie an PMO nach einem  $K^+$ -BIIT-Experiment. (a) Hellfeld TEM-Aufnahme im Bereich einer Kalium-Anreicherung. Im rot markierten Bereich wurde ein (b) hochauflösendes Bild aufgenommen, welches in der Lamelle überwiegend epitaktisches PMO zeigt sowie ein Defekt in Form einer Kleinwinkelkippkorngrenze. (c) Ein FFT-Bild von (b) zeigt PMO überwiegend 001-Orientierung und eine Verkipfung zweier benachbarter Körner [239].

Weiterhin konnte bei der TEM-Analyse des  $K^+$ -bombardierten PMO ( $PrMnO_3^{ITK161}$ , s. Kapitel 6.5) aus einer früheren Arbeit [246] mittels FFT-Dehnungsanalyse beobachtet werden, dass in Oberflächennähe die Gitterkonstan-



(a) Hochaufgelöste TEM-Aufnahme (b) FFT-Dehnungsanalyse des in (a) (PrMnO<sub>3</sub><sup>ITK161</sup>). rot markierten Bereichs.

**Abbildung 4.35:** TEM-Aufnahme einer Lamelle des K<sup>+</sup>-bombardierte PMO aus einer früheren Arbeit [246]. (a) Hochauflösende Aufnahme einer Kleinwinkelkippkorngrenze und (b) FFT-Dehnungsanalyse des in (a) dargestellten roten Bereichs [239].

te in (001)-Richtung um etwa 1% erhöht ist, im Gegensatz zu der Gitterkonstante in tieferen Ebenen, wohingegen die Gitterkonstanten in (110)-Richtung um 0.3% verringert sind. Im System Pr<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> wurde gezeigt, dass durch die Substitution von Praseodym durch 5 mol.% bis 10 mol.% Kalium eine Erhöhung der Gitterkonstanten a und c von bis zu 1.9% und eine Verringerung der Gitterkonstante b von bis zu 4.9% beobachtet werden können [87]. Dem folgend kann die beobachtete Veränderung in den Gitterkonstanten ein Hinweis darauf sein, dass Kalium in die Mikrostruktur des PrMnO<sub>3</sub> eingelagert wurde. Zum einen kann Kalium mögliche Zwischengitterplätze oder auch Leerstellen im Kristallgitter besetzen, es besteht zum anderen auch die Möglichkeit, dass Praseodym durch Kalium aus der Kuboktaederlücke verdrängt wird. In den Konzentrationsprofilen in Abbildung 4.29(b) deutet sich ein solches Verhalten an. Innerhalb der PMO-Matrix fällt das Kalium-Ionensignal sehr steil ab, wohingegen das Praseodym-Ionensignal sukzessive ansteigt. Das könnte durch die oben genannte Substitution hervorgerufen werden.

## 5 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Ionendynamik in Festkörperelektrolyten untersucht. Gegenstand der Untersuchung waren zwei ionenleitende Glassysteme, sowohl ein System aus alkalihaltigen Calcium-Polyphosphatgläsern als auch ein technisches Borosilikatglas mit zwei enthaltenen Alkaliionen und ein Material der Mineralklasse Perowskit mit der Zusammensetzung  $\text{PrMnO}_3$ . Der im Jahr 2010 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. K.-M. Weitzel an der Philipps-Universität Marburg entwickelte Bombardement Induzierter Ionentransport (BIIT) gekoppelt mit der Flugzeit-Sekundärionen Massenspektrometrie (ToF-SIMS) ermöglichte eine intensive Studie zur Ionendynamik in diesen Festkörperelektrolyten, welche nachfolgend zusammenfassend vorgestellt wird.

Das zu untersuchende Glassystem mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) wurde zunächst mit der sogenannten *melt-quenching*-Technik hergestellt und sodann mittels Pyknometrie und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) hinsichtlich der Materialeigenschaften, also der Dichte und der Glasübergangstemperatur, untersucht. Hier zeigte sich, dass mit steigendem Calcium-Gehalt die Massendichten für  $\text{CaXNa}$ - und  $\text{CaXK}$ -Gläser zunehmen, aber für  $\text{CaXRb}$ - und  $\text{CaXCs}$ -Gläser abnehmen. Dieses Verhalten wurde bereits in vielen Glassystemen beobachtet und ist auf die Dichte der einzelnen Komponenten des Glases zurückzuführen. Die Dichte des Kaliumoxids beträgt  $2.35 \text{ g/cm}^3$ . Sie ist damit geringer als die Dichte von Calciumoxid ( $3.34 \text{ g/cm}^3$ ) und mithin steigt die Dichte des Glases durch Erhöhung des Calcium-Anteils. Daneben konnte einerseits beobachtet werden, dass die Ionendichte der Alkaliionen proportional zum Calcium-Gehalt ist und andererseits, dass bei gleichbleibendem Calcium-Gehalt die  $\text{M}^+$ -Ionendichte abnimmt, je größer das Alkaliion ist. Die letztgenannte Beobachtung ließ darauf schließen, dass die Glasstruktur durch unterschiedlich große Alkaliionen beeinflusst wird.



Es handelt sich hier um ein Polyphosphatglas, dessen Struktur aus  $[\text{PO}_4^-]$ -Ketten besteht. Die eingesetzten Oxide  $\text{M}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  koordinieren an sogenannte nicht-verbrückende Sauerstoffionen (NBO) und verbrücken damit das Glasnetzwerk. Werden nun größere Alkaliionen zur Glasbildung eingesetzt, benötigen diese im Glasnetzwerk mehr Platz, wodurch dieses geweitet wird, sodass die Alkaliionendichte geringer wird. Aufgrund der verbrückenden Wirkung von  $\text{M}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  konnte auch erklärt werden, dass die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Calcium-Anteil steigt. Durch die höhere Anzahl an bivalenten Calciumionen steigt auch die Anzahl an NBOs, sodass ein höherer Vernetzungsgrad existiert, wodurch die Viskosität und damit die Glasübergangstemperatur des Glases steigt. Die elektrochemischen Eigenschaften des Glassystems wurden mittels BIIT bestimmt. Hierfür wurde eine Glasprobe mit einem Ionenstrahl definierter kinetischer Energie bombardiert, was den Ionen transport initiiert. Es wurden temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen, die zur Ermittlung der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie des Ionen transports führten. Es wurde ein Abfall der Leitfähigkeit um bis zu sieben Größenordnungen beobachtet, wenn der Calcium-Anteil verdoppelt, beziehungsweise der Alkaliionen-Anteil halbiert wird. Dies geht mit den Überlegungen des *dynamic structure model* (DSM) einher, welches den Ionen transport in amorphen Festkörpern beschreibt und eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration der Alkaliionen in Form eines Potenzgesetzes postuliert. In diesem Modell wird jedem Alkaliion eine für dieses Ion charakteristische Leerstelle im Glasnetzwerk zugeordnet. Alkaliionen können sich thermisch aktiviert zwischen diesen Plätzen hin und her bewegen. Je höher die Anzahl an Alkaliionen, desto höher ist auch die Anzahl der Plätze, sodass bei einer hohen Anzahl an Alkaliionen nahezu unendlich viele Pfade entlang ihrer Leerstellen existieren, was die hohe ionische Leitfähigkeit begünstigt. Jedoch zeigte sich hier, dass das Alkaliion - genauer gesagt das Verhältnis der Radien des Erdalkaliions zum Alkaliion - eine besondere Rolle einnimmt. Zunächst konnte bei  $\text{Ca40Y}$ -Gläsern beobachtet werden, dass die Leitfähigkeit wie erwartet abnimmt, wenn größere Alkaliionen die mobile Spezies im Glasnetzwerk darstellen. Dieser Trend lag nicht mehr vor, sobald der Calcium-Anteil verringert wurde. Im Glassystem  $\text{Ca20Y}$  hatte dies sogar zur Folge, dass die Leitfähigkeit im cäsiumhaltigen Glas 40% höher war als die Leitfähigkeit des natriumhaltigen



---

Glases. Es wurde gezeigt, dass diese Effekte von drei Faktoren abhängen - der Dehnungsenergie, der Dissoziationsenergie und der Möglichkeit des Erdalkaliionentransports. In Glasnetzwerken, welche bereits durch viele, große Alkaliionen stark gedehnt sind, muss nur eine geringe Dehnungsenergie aufgebracht werden, damit sich das Alkaliion durch das Glasnetzwerk bewegen kann. Wird der Calcium-Anteil erhöht, so erhöht sich der Vernetzungsgrad, wodurch eine höhere Dehnungsenergie aufgebracht werden muss, um den Alkaliionentransport zu ermöglichen. Darüber hinaus besitzen große Alkaliionen eine geringere Feldstärke und somit eine schwächere Bindung zu nicht-verbrückenden Sauerstoffionen, sodass auch der Dissoziationsenergieterm klein wird. In Ca40Y-Gläsern ist eine deutlich höhere Leitfähigkeit bei natriumhaltigen Gläsern beobachtet worden, welche auf eine gekoppelte Natrium- und Calciumbewegung zurückzuführen ist. Generell gelten bivalente Erdalkaliionen als nicht mobil im Glasnetzwerk. Allerdings verursachen die sich bewegenden Alkaliionen eine lokale Potentialänderung, die eine Calcium-Bewegung begünstigt. Dabei ist die Bewegung des Erdalkaliions ausgeprägter, wenn sein Ionenradius dem des Alkaliions gleicht. In diesem Fall sind sich die charakteristischen Ionen-Plätze im Glasnetzwerk sehr ähnlich, sodass es beispielsweise dem Calciumion möglich ist, Natrium-Plätze zu besetzen. Um dies näher zu untersuchen, wurden Langzeitstudien an diesem Glassystem durchgeführt. Dabei wurden die Gläser des oben genannten Systems mit der Alkaliionenspezies bestrahlt, welche bereits vor dem Bombardement im Glas enthalten war. Die kinetische Energie der Ionen wurde so eingestellt, dass durch das gebildete Oberflächenpotential ein Potentialabfall von 150 V/mm durch die Probe erzeugt wurde und es wurden Alkaliionen entsprechend einer Ladung von 5 mC in das Glas eingetragen. Lediglich natriumhaltige Gläser wurden mittels Kalium-Bombardement untersucht, da ein entsprechend stabiler Natriumionenstrahl über einen längeren Zeitraum nicht generiert werden konnte. Folglich konnte bei dem zuletzt genannten Experiment die eingetragene Menge an Kalium mit den verdrängten Mengen an Natrium und Calcium verglichen werden. Dies geschah durch Normierung der ToF-SIMS-Konzentrationsprofile auf die bekannten Ladungsdichten der entsprechenden Alkali- oder Erdalkaliionen und der Annahme, dass die Probe während des Experimentes elektrisch neutral bleibt, sodass ein Calciumion durch zwei Alkaliionen verdrängt werden muss.

Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass bis zu 42.7% der Ladungsmenge durch Calciumionen transportiert wird. Darüber hinaus wurde angenommen, dass mit zunehmendem Anteil an Calcium im Glas auch die Menge an transportierter Ladung durch das Calcium steigt. Dieser Trend kann hauptsächlich daraus abgeleitet werden, dass die Ionendichte des Calciums höher als die des Natriums ist und gibt keinen Aufschluss über die Mobilität der Calciumionen. Gerade da bei den beobachteten Messungen die verdrängte Menge an Natrium relativ zur Ionendichte des Natriums zu 75% verdrängt wurde und die relative Verdrängung der Calciumionen bei 45% liegt, ist davon auszugehen, dass die Mobilität des Natriums höher ist als die des Calciums. Der beobachtete Trend, dass in Gläsern mit höherem Calciumanteil eine stärkere Calciumbewegung vorhanden ist, zeigte sich im Ansatz auch bei den Experimenten der Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Gläser. Allerdings wurde ein Teil der Experimente im Sättigungsbereich durchgeführt, sodass die mittels Konzentrationsprofil bestimmte Ladung nicht direkt mit der durch die Strom-Zeit-Kurve erhaltene Ladung verglichen werden konnte. Weiterhin wurde die plattinierte Rückseite des Ca20K- und Ca40K-Glases nach dem  $K^+$ -Bombardement untersucht. Zunächst wurde beobachtet, dass an der Elektroden-Glas-Grenze ein erhöhtes  $K^+$ -Ionensignal auftritt, was dadurch verursacht werden kann, dass Kalium als mobilste Ionenspezies in diesem Glas transportiert wird und an der Rückseitenelektrode die Neutralisation und somit eine Interphasenbildung stattfindet. Dagegen wurde bei der BIIT-Messung des Ca40K-Glases nach etwa 43 Stunden ein negativer Strom gemessen und neben des  $K^+$ -Ionensignals zeigten bei der ToF-SIMS-Messung an der Elektroden-Glas-Grenzschicht nahezu alle im Glas enthaltenen Ionen eine Signalerhöhung im Konzentrationsprofil. Da die glasbildenden Ionen wie zum Beispiel Phosphor als nicht mobil gelten (wie auch bei den Konzentrationsprofilen des Ca20K-Glases zu sehen war), wurde darauf geschlossen, dass sich durch die elektrochemische Zersetzung des Glases die chemische Umgebung stark geändert hat, was schließlich zu dem beobachteten Effekt führt. Bei der Zersetzung des Glases kann schließlich das Sauerstoffanion oxidiert werden, wodurch Elektronen frei werden, was sich in der Umkehrung der Polarität des gemessenen Stromes äußert.

---

Durch ein Experiment zur Ionendynamik in einem System mit zwei mobilen Alkaliionenspezies konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe der Techniken des BIIT gekoppelt mit ToF-SIMS und numerischen Simulationen auf Basis der NERNST-PLANCK- und POISSON-Gleichungen möglich ist, die Beiträge beider Ionen zur Leitfähigkeit zu ermitteln. Hierfür wurde ein technisches Borosilikatglas, welches die mobilen Ionen Natrium und Kalium enthielt, über einen Zeitraum von 243 Stunden mit einem niederenergetischen Cäsiumionenstrahl (50 eV) bestrahlt. Durch geeignete Normierungsmethoden der mittels ToF-SIMS erhaltenen Konzentrationsprofile konnte gezeigt werden, dass die inkorporierte Menge an Cäsium im Rahmen der Fehlergrenzen mit der durch Strom-Zeit-Kurven ermittelten Menge an Cäsium übereinstimmt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Natrium und Kalium im Bereich der Cäsium-Inkorporation nahezu vollständig aus dem Bereich verdrängt wurden. Mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) konnte die aus ToF-SIMS-Messungen bestimmte Eindringtiefe der Cäsiumionen in die Glasmatrix in guter Übereinstimmung ermittelt werden. Durch die Inkorporation des Cäsiums stieg der Widerstand des Glases stark an, was sich in der Strom-Zeit-Kurve in einem Abfall der Stromstärke äußerte. Unmittelbar hinter der Cäsium-Diffusionsfront wurde in Richtung des Ionentransportes beobachtet, dass die Kaliumionenkonzentration auf einen Wert oberhalb der  $K^+$ -Ionendichte im Volumen des Glases anstieg und damit Kaliumionen einen entsprechenden Anteil an Natriumionen weiter verdrängte. Das wiederum bedeutet, dass die eingetragenen Cäsiumionen die Plätze der Natrium- und Kaliumionen fast komplett besetzen. Dies ist ein ausgesprochen langsamer Prozess, da, dem DSM folgend, zunächst die Natrium- und Kalium-Plätze in einen Cäsium-Platz umgewandelt werden müssen. Natriumionen wandern dagegen sehr schnell durch das Netzwerk, da sie aufgrund ihrer Größe am ehesten durch dieses passen und schnell ihre charakteristischen Plätze besetzen. Die Kaliumdiffusion dagegen verläuft wieder etwas langsamer, da die nun leer gewordenen Natrium-Plätze in günstige Kalium-Plätze gewandelt werden müssen. Das Konzentrationsprofil wurde unter der Annahme, dass lediglich Natrium als mobilstes Ion an der Rückseitenelektrode neutralisiert wird, numerisch simuliert. Auf diese Weise konnten dichteabhängige Diffusionskoeffizienten für alle am Transport beteiligten Alkaliionen ermittelt werden, sodass auf die Beiträge des Natrium- und Kaliumionentransports zur

gesamten ionischen Leitfähigkeit geschlossen werden konnte. Die Annahme, dass nur Natrium an der Elektrode neutralisiert wird, wurde zunächst mit Hilfe einer ToF-SIMS-Tiefenprofilierung und anschließend mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie bestätigt. Es wurde beobachtet, dass lediglich Natrium an der Glas-Elektroden-Grenzschicht abgeschieden wurde. Folglich wurde darauf geschlossen, dass das Potential an der Rückseitenelektrode soweit ansteigt, dass Natrium elektrochemisch abgeschieden werden kann, dieses Potential allerdings für eine Kalium-Deposition nicht ausreicht. Mittels fokussierten Ionenstrahls (engl. *focused ion beam*, FIB) konnte eine Lamelle aus dem bombardierten Glas herausgelöst werden. Die nachfolgende TEM-Analyse zeigte, dass die gebildete Interphase inhomogen ist und Körner mit einer durchschnittlichen Größe von 30 nm gebildet wurden.

Weiterhin wurde beobachtet, dass sich Natrium nicht nur zwischen Glas und Elektrolyt ansammelte, sondern auch hinter der Elektrode. Dieser Sachverhalt konnte bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht geklärt werden, jedoch gibt es Hinweise darauf, dass es sich um eine Korngrenzendiffusion durch Platin handeln könnte. Dies muss in weiteren Experimenten gezeigt werden. Zudem eröffnen sich durch die hier gezeigten Experimente weitere Möglichkeiten: Zum einen könnten Materialien mit mehreren mobilen Ionen besser modifiziert werden, da ermittelt werden kann, welches Ion maßgeblich zur ionischen Leitfähigkeit beiträgt. Zum anderen wird die Möglichkeit geboten, Festelektrolyt Interphasen (engl. *solid electrolyte interphase* (SEI)) gezielt in einem Batterie-System zu bilden, ohne dass die Batterie einen Kapazitätsverlust erleidet, indem die SEI-Bildung beim Ladezyklus einer Lithiumionen-Batterie durch ein Lithiumionen-Bombardement induziert wird. Dies war bisher nicht möglich, da sich die SEI während des ersten Lade-Entladezyklus der Batterie bildet, wodurch ein Teil der Ladungsträger (meist Lithium oder Natrium) verbraucht werden und dem System nicht mehr zur Verfügung stehen.

---

Schließlich wurde Praseodym-Manganoxid (PMO) als gemischt ionisch-elektronisch gut leitendes Material untersucht. Es wurde ein Langzeit-Experiment mit niederenergetischem  $K^+$ -Ionenbombardement durchgeführt, bei dem Kaliumionen entsprechend einer Ladung von 10 mC in das Material eingetragen wurden. Zunächst zeigen die ToF-SIMS-Konzentrationsprofile, dass auf der Oberfläche des Praseodym-Manganoxids Kalium angereichert wurde. Aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit wurde angenommen, dass Kaliumionen an der Oberfläche des PMO neutralisiert werden und als  $K^0$  adsorbiert werden. Im Bereich der Kalium-Anreicherung vor der PMO-Matrix wird ebenso beobachtet, dass das Sauerstoffionensignal erhöht ist. Dabei wurde davon ausgegangen, dass das adsorbierte Kalium nach dem Experiment an der Atmosphäre mit  $CO_2$  und Luftfeuchtigkeit zu  $K_2CO_3$  reagiert, wodurch das Sauerstoffionensignal in diesem Bereich erhöht ist. Eine mögliche Diffusion der Sauerstoffionen im PMO wurde ausgeschlossen aufgrund des erwarteten geringen Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff bei 35 °C. Weiterhin konnten durch eine gekoppelte ToF-SIMS-TEM-Studie zwei mögliche Diffusionswege für Kalium in PMO identifiziert werden. Zuerst wurde die Volumendiffusion von Kalium bei 35 °C mit einem Wert von  $D_V = 1.4E-17 \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt. Hochauflösende TEM-Bilder zeigen innerhalb der PMO-Schicht kolumnare Strukturen, in deren Bereich Kleinwinkelkippkorngrenzen existieren. Die Volumendiffusion und die Diffusion entlang der Kleinwinkelkippkorngrenze, welche als Typ A Korngrenzendiffusion angenommen wird, werden in den erhaltenen Konzentrationsprofilen überlagert dargestellt. Das Kaliumionensignal konnte durch die Summe zweier Gaußkurven angepasst werden, sodass schließlich der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{eff} = 1.1E-16 \text{ cm}^2/\text{s}$  als Summe der Volumen- und Korngrenzendiffusion erhalten wurde. Schließlich zeigt eine FFT-Dehnungsanalyse in Oberflächennähe des PMO eine Erhöhung der Gitterparameter in (001)-Richtung und Erniedrigung in (110)-Richtung, was durch eine Substitution des Praseodyms durch Kalium hervorgerufen werden kann. Um die Diffusion von Alkaliionen in PMO weiter zu untersuchen, bietet es sich hier an, dass einerseits Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Kaliumdiffusion durchgeführt werden. Andererseits kann ein kaliumdotiertes Praseodym-Manganoxid ( $Pr_{1-x}K_xMnO_3$ ) mit anderen Alkaliionen bombardiert werden, um gezielt das PMO durch Austausch der Alkaliionen zu modifizieren.



## 6 Experimenteller Teil

In Abschnitt 6 wird dargelegt, welche Arbeiten im Labor durchgeführt wurden. Dabei werden neben den verwendeten Geräten und Chemikalien auch die Arbeitsweise und die Entwicklungen, welche im Verlauf dieser Arbeit an der Apparatur vorgenommen wurden, thematisiert.

### 6.1 Chemikalien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Chemikalien und Substanzen verwendet.

**Tabelle 6.1:** Verwendete Chemikalien und Substanzen.

| Chemikalie/Produkt                 | Hersteller     | Summenformel                    | Sonstiges          |
|------------------------------------|----------------|---------------------------------|--------------------|
| Aluminiumoxid                      | Fluka          | $\text{Al}_2\text{O}_3$         | for chromatography |
| Calciumcarbonat                    | Roth           | $\text{CaCO}_3$                 | 99.0%              |
| Ceramacast 646N                    | Sigma-Aldrich  |                                 | p. a.              |
|                                    | Kager GmbH     |                                 |                    |
| Cäsiumcarbonat                     | Acros Organics | $\text{Cs}_2\text{CO}_3$        | 99.995%            |
|                                    | Fluka          |                                 | 99.0%              |
| Diammonium-<br>hydrogenphosphat    | Grüssing       | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$   | 99.0%              |
| Ethanol                            | Roth           | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 99.8%, p. a.       |
| Heat-Away 641-EV                   | Kager GmbH     |                                 |                    |
| Kaliumcarbonat                     | Sigma-Aldrich  | $\text{K}_2\text{CO}_3$         | 99.0%              |
| Fortsetzung auf der nächsten Seite |                |                                 |                    |

| Chemikalie/Produkt    | Hersteller    | Summenformel                                       | Sonstiges     |
|-----------------------|---------------|--|---------------|
| Molybdän              |               |  |               |
| Natriumcarbonat       | Sigma-Aldrich | $\text{Na}_2\text{CO}_3$                           | 99.9999%      |
| PT EC 112-L           | Polytec PT    | Zwei-Komponenten-Kleber auf Basis von Epoxidharzen |               |
| PT EC 101             | Polytec PT    |  |               |
| Rubidiumcarbonat      | Chempur       | $\text{Rb}_2\text{CO}_3$                           | 99.0%         |
| Salzsäure             | Sigma-Aldrich | HCl  |               |
| Siliziumoxid          | Aldriche      | $\text{SiO}_2$                                     | 99.98%, fumed |
| 3-KD-C3               |               |  |               |
| 1-KD-C3               | Kemet         | Diamantpaste für Glaspolutur                       |               |
| $\frac{1}{4}$ -KD-C2  |               |  |               |
| $\frac{1}{10}$ -KD-C2 |               |  |               |

## 6.2 Geräte und Software

Die in dieser Arbeit dargestellten Daten wurden mit den in Tabelle 6.2 gelisteten Programmen ausgewertet und dargestellt. Darüber hinaus sind in Tabelle 6.2 die wichtigsten verwendeten Geräte aufgeführt.

**Tabelle 6.2:** Verwendete Geräte und Software.

| Bezeichnung                        | Hersteller     | Verwendung                  |
|------------------------------------|----------------|-----------------------------|
| Pyknometer                         | BLAUBRAND®     | Dichtebestimmung            |
| XS105 DualRange                    | Mettler-Toledo | Einwaage von Materialien    |
| DSC1                               | Mettler-Toledo | Bestimmung $T_g$            |
| TGA/DSC STA 409 C                  | Netzsch        |                             |
| Accutom-5                          | Struers        | Trennmaschine               |
| LaboPol-5                          | Struers        | Schleif-/Poliermaschine     |
| Dünnschliff-Technik                | SystemAbele®   | Dünnschliffe von Glasproben |
| Mecatome T180                      | Presi          | Trennmaschine               |
| ToF-SIMS <sup>5</sup>              | ION-TOF        | Tiefenprofilierung          |
| Fortsetzung auf der nächsten Seite |                |                             |



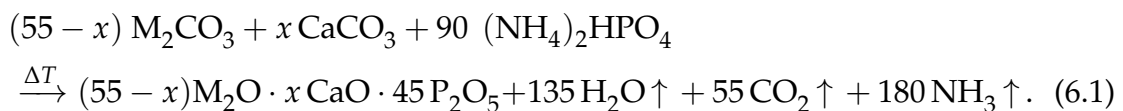
| Bezeichnung       | Hersteller                | Verwendung                     |
|-------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Dektak 3ST        | Veeco Instruments         | Messung Kratertiefen           |
| IP65 (293-234-30) | Mitutoyo                  | Dickenbestimmung               |
| BAL-TEC SCD 005   | BAL-TEC AG                | Sputterdeposition von Metallen |
| Leica EM ACE 600  | Leica                     |                                |
| HTL 04/17         | THERMCONCEPT              | Hochtemperaturofen             |
| KLS 05/11         |                           | Muffelofen                     |
| HFT 1700          | Carbolite                 | Hochtemperaturofen             |
| L15/13            | Nabertherm                | Muffelofen                     |
| TeXnicCenter      | texniccenter.org          | Manuskript                     |
| MiKTeX 2.9        | miktex.org                |                                |
| Citavi 5          | Swiss Academic Software   | Literaturdatenbank             |
| QtiPlot 0.9.9.1   | IONDEV SRL                | Datenverarbeitung              |
| SurfaceLab 6.2    | IONTOF Scientific         | Datenverarbeitung ToF-SIMS     |
| Simion®7.0        | Instrument Services, Inc. |                                |
| ImageJ 1.46r      | Wayne Rasband             | Bildauswertung                 |
| MVP015-2          | Pfeiffer Vacuum           | Erzeugung Vorvakuum            |
| HiPace®80         | Pfeiffer Vacuum           | Erzeugung Endvakuum            |
| LabView 2011      | National Instruments      | Programmierung                 |

## 6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Schritte für die Herstellung der Glasproben und der verwendeten Emitter erläutert. Ein Teil der verwendeten Proben wurde bereits in früheren Studienarbeiten hergestellt. Dies wird an den entsprechenden Stellen hervorgehoben. Alle Arbeitsschritte wurden mit den oben erwähnten Chemikalien (Abschnitt 6.1) und Materialien (Abschnitt 6.2) ausgeführt.

### 6.3.1 Synthese und Verarbeitung der Glasproben

Die in dieser Arbeit verwendeten Glasproben mit der chemischen Zusammensetzung  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ) wurden mit der sogenannten *melt quenching* Technik (engl.: Schmelzen Abschrecken) hergestellt. Hierfür wurden die Carbonate zunächst für 12 Stunden bei 120 °C getrocknet. Die entsprechenden Chemikalien wurden gemäß Tabelle 6.3 eingewogen. Im Anschluss wurden die Chemikalien für etwa fünf Minuten im Achatmörser vermahlen und für weitere 45 Minuten vermischt. Das Gemisch wurde sodann in einem Platin Tiegel mit 10% Rubidium-Anteil (Pt/10% Rh) für eine Stunde auf 950 °C erhitzt, sodass sich die Carbonate zersetzten und das entsprechende Alkalioxid *in situ* gebildet wurde. Unmittelbar darauf wurde das Gemisch für 2 Stunden bei 1200 °C aufgeschmolzen. Nach Reaktionsgleichung 6.1 bildet sich das Glas und Wasser, Kohlenstoffdioxid sowie Ammoniak entweichen



Die erhaltene Schmelze wurde in eine bei 50 °C unter  $T_g$  vorgewärmte zylindrische Gussform gegossen. Um interne Spannungen zu entfernen, wurden die erhaltenen Glaszylinder bei einer Temperatur etwa 30 °C unterhalb der entsprechenden  $T_g$  für 15 Stunden relaxiert. Eine detaillierte Zusammenfassung der Herstellprozesse aller Gläser ist im Anhang A dargestellt. Die Herstellung der Gläser Ca20/30K und Ca20/30Rb wurde in einer früheren Arbeit bereits beschrieben [46].

Aus den erhaltenen zylindrischen Glasproben wurden etwa 900 µm dicke Scheiben geschnitten, welche sodann plan parallel geschliffen wurden. Der darauf folgende Polierprozess erfolgte mittels vier immer feiner werdenden Diamantpolierpasten, pro Polierstufe wurde für 20 Minuten poliert. Der Prozess wurde auf beiden Seiten der Glasscheibe durchgeführt, sodass schließlich transparente Glasscheiben mit einer Rauheit von  $R_q = 15 \text{ nm}$  erhalten wurden.

Tabelle 6.3: Einwaage der Edukte für die hergestellten Gläser..

| Glas   | $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\text{g}$ | $m(\text{K}_2\text{CO}_3)/\text{g}$ | $m(\text{Rb}_2\text{CO}_3)/\text{g}$ | $m(\text{Cs}_2\text{CO}_3)/\text{g}$ | $m(\text{CaCO}_3)/\text{g}$ | $m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)/\text{g}$ |
|--------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|---|
| Ca20Na | 5.7490                               | -                                   | -                                    | -                                    | 3.1023                      | 18.4178                                   |
| Ca30Na | 4.1316                               | -                                   | -                                    | -                                    | 4.6819                      | 18.5307                                   |
| Ca40Na | 2.4942                               | -                                   | -                                    | -                                    | 6.2811                      | 18.6451                                   |
| Ca20K  | -                                    | 6.7138                              | -                                    | -                                    | 2.7785                      | 16.4959                                   |
| Ca30K  | -                                    | 4.9709                              | -                                    | -                                    | 4.3203                      | 17.0990                                   |
| Ca40K  | -                                    | 3.0958                              | -                                    | -                                    | 5.9789                      | 17.7479                                   |
| Ca20Rb | -                                    | -                                   | 8.6284                               | -                                    | 2.1368                      | 12.6860                                   |
| Ca30Rb | -                                    | -                                   | 6.7959                               | -                                    | 3.5343                      | 13.9885                                   |
| Ca40Rb | -                                    | -                                   | 4.5441                               | -                                    | 5.2516                      | 15.5892                                   |
| Ca20Cs | -                                    | -                                   | -                                    | 9.8460                               | 1.7284                      | 10.2611                                   |
| Ca30Cs | -                                    | -                                   | -                                    | 8.0831                               | 2.9797                      | 11.7934                                   |
| Ca40Cs | -                                    | -                                   | -                                    | 5.7012                               | 4.6704                      | 13.8637                                   |

### Probenvorbereitung für eine BIIT-Messung

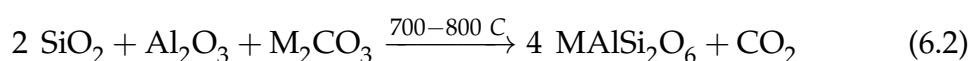
Abhängig davon, welches Experiment durchgeführt wurde, wurden die zu untersuchenden Glasproben entweder auf die Kupferelektrode aufgeklebt oder mittels Maske aufgepresst.

Das Aufkleben erfolgte mit Hilfe eines elektrisch- und Wärme leitenden Zweikomponentenklebers auf Epoxidharzbasis. Da die Wärmeleitung sehr stark von der Klebefuge abhängig ist [247], wurden zusätzlich sogenannte Glasspacer mit einer Größe von 24.5  $\mu\text{m}$  dem Kleber beigemischt, um stets eine definierte Schichtdicke der Klebefuge zu erhalten. Der Kleber wurde für zehn Minuten bei 120 °C ausgehärtet.

Sofern die Glasvorderseite als auch die -rückseite untersucht werden sollte, wurde das Glas nicht auf eine Kupferelektrode geklebt, sondern gepresst. Bevor sie mit einer Stahlmaske gegen die Kupferelektrode gepresst wurden, wurde die Seite der Glasprobe, welche im Kontakt mit der Elektrode stehen soll, mit Platin beschichtet. Bei einem Arbeitsabstand von 5 cm, einem Sputterstrom von  $I_{\text{Sputter}} = 30 \text{ mA}$  und einem Argondruck von  $p_{\text{Ar}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$  wurde in vier Schritten á 300 Sputtersekunden eine ca. 100 nm dicke Pt-Schicht aufgebracht (BAL-TEC). Alternativ konnte die Pt-Schicht auch in einem Arbeitsschritt erzeugt werden und während des Sputtervorgangs die Dicke mittels Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt werden (Leica). Nun wurde mit Hilfe einer Stahlmaske das Glas mit der Platin-Seite auf die Kupferelektrode gepresst. Die Stahlmaske wurde fest mit dem Kupferblock verschraubt. Praseodym-Manganoxid, welches im Rahmen einer Kooperation von der AG Prof. Dr. Ch. Jooss (Universität Göttingen) zur Verfügung gestellt wurde, befand sich auf einer Platinelektrode, welche wiederum auf einem Magnesiumoxid-MgO-Substrat aufgebracht war. Das MgO-Substrat wurde mittels Wärme leitenden Kleber auf den Kupferblock geklebt und da MgO elektrisch nicht leitend ist, wurden die Platin-Elektrode und der Kupferblock mittels Cu-Netz und leitfähigem Kohlenstoff-Zement (Leit-C) kurzgeschlossen.

### 6.3.2 Synthese der Emitttermaterialien

Für die Synthese der Emitttermaterialien mit der allgemeinen chemischen Zusammensetzung  $\text{MAI}\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) wurden die entsprechenden Chemikalien in ihrem stöchiometrischen Verhältnis im Achat-Mörser homogenisiert. Das Gemisch wurde im Anschluss in ein Korundrohr gepresst und für 24 Stunden auf eine Temperatur zwischen 700 - 800 °C erhitzt, sodass das Produkt nach Reaktionsgleichung 6.2 gebildet wurde.



Nach dem Abkühlen wurde das Produkt aus dem Korundrohr herausgebrochen, im Achat-Mörser homogenisiert und für zwölf Stunden bei 1000 °C getempert. Nach erneutem homogenisieren des Produktes erfolgte ein weiterer Tempersschritt bei 1000 °C für zwölf Stunden. Die jeweiligen Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 5 °C/Min. Vor der Verwendung wurde das Produkt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft.

Zur Verwendung als Alkaliionen-Emitter, wurde dem Material Molybdänpulver im Verhältnis 1:4 zugefügt, um später eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Material zu erreichen, eine Reaktion des Molybdäns mit dem Emitttermaterial kann ausgeschlossen werden [248]. Das Gemisch wurde in eine Stahlhülse gepresst und mit einer Heizrate von 100 °C/h für 12 Stunden auf 1000 °C bei einem Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar erhitzt, dann für eine Stunde bei 800 °C temperiert (Abkühlrate 100 °C/h) und schließlich mit 25 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen betriebsbereiten Emitter wurden mittels Quadrupol-Massenspektrometrie auf Reinheit überprüft.

Emitter mit der Bezeichnung JM wurden durch mich nach Ref. [248] synthetisiert und Emitter mit der Bezeichnung StS, Zö und MW durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Weitzel im Rahmen des Projektes „Thermionische Emission“ und im Rahmen einer Kooperation durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Harbrecht (s. Kapitel 6.5).

## 6.4 Weiterentwicklungen

Wie bereits erwähnt, wurden die Ergebnisse dieser Arbeit mit Hilfe zweier verschiedener Apparaturen, welche sich lediglich im detaillierten Aufbau, nicht aber im Messprinzip unterschieden, erhalten. Im Folgenden wird auf die Weiterentwicklungen eingegangen, die nach der Übernahme der Apparatur von Pramod V. Menezes durchgeführt wurden.

Im Einzelnen bestand die durch Pramod V. Menezes entworfene Apparatur aus einer Emitterheizung, betrieben durch eine herkömmliche Glühkerze, einer Repellerlinse, einer Abziehlinse, drei Fokuslinsen und einer Apertur inklusive Haltungsverrichtung für zu messende Proben. Aufgrund neuer Entwicklungen von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Weitzel in den Projekten Thermionische Emission [249] und Bombardement Induzierter Iontentransport [148] wurde dieser Aufbau wie folgt weiterentwickelt.

Die bisherige Probenhalterung war aufgrund der verwendeten Materialien und aufgrund des Designs auf relativ geringe Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 100 °C limitiert. Um deutlich höhere Temperaturen bis 290 °C zu erreichen, war es erforderlich, einen neuen Probenhalter zu verwenden, welcher bereits im Verlauf einer anderen Arbeit entwickelt wurde [148]. Dieser Probenhalter wurde insofern modifiziert, dass dieser trotz kleinerem Flansch-System<sup>1</sup> verwendet werden konnte. Die Vorteile des neuen Probenhalters sind vielfältig. Neben des deutlich größeren Temperaturbereiches von Raumtemperatur bis 290 °C, können Proben schneller ausgetauscht werden und es wird lediglich ein Pt100 dauerhaft verwendet<sup>2</sup>. Um während einer BIIT-Messung den Ionenstrom des Emitters zu kontrollieren, wurden an der Apertur die mittlere Stahl-Linse gegen Platinenmaterial, welches beidseitig mit Kupfer beschichtet ist und mit 95% Transmissions-Netzen beklebt ist, ausgetauscht. Dabei wurde die Seite, welche in Richtung des Emitters zeigt, geerdet und die andere Seite wurde an einen Transimpedanzverstärker angeschlossen, um den Ionenstrom zu messen.

---

<sup>1</sup>Konzipiert wurde der Probenhalter ursprünglich für ein Hochvakuum-System mit DN100 Flansch. In dieser Arbeit wurde ein kleineres System mit DN63 Flansche verwendet.

<sup>2</sup>Bei früheren Aufbauten musste pro Probenmessung ein Pt100-Messwiderstand verbraucht werden

Da der neue Probenhalter deutlich mehr Platz benötigt, als der alte Aufbau, musste auch das System aus Flugrohren minimal verändert werden. Bereits ein Kürzen der drei Flugrohre um einen Zentimeter reichte aus, um die Größe des neuen Probenhalters zu kompensieren. Um auszuschließen, dass durch diese Modifikationen das Strahlprofil des Ionenstrahls nachteilig in Mitleidenschaft gezogen wird, wurden Simulationen mittels *Simion3D* durchgeführt.

Das vorhandene Emitter-System auf Basis einer Glühkerze wurde durch ein Emitter-System mit Widerstandsheizung ausgetauscht [249]. Dieses wurde insofern modifiziert, dass es zu dem hier verwendeten kleineren Flansch-System kompatibel war. Durch das neue Emitter-System konnten Emitttermaterialien schnell ausgetauscht werden, wobei das Heizelement nicht verändert werden musste. Im alten Emitter-System war das Emitttermaterial irreversibel mit der Glühkerze verbunden.

## 6.5 Durchgeführte Messungen und Messparameter

### BIIT-Messungen

In Tabelle 6.4 sind die für diese Arbeit durchgeführten Messungen gelistet. Messungen, bei denen nicht vorhergesehene Probleme zu einem Abbruch dieser führten, sind nachfolgend nicht gelistet.

**Tabelle 6.4:** Durchgeführte Messungen.

| Experiment                 | Probe  | Emitter  | Bemerkung | Datum      |
|----------------------------|--------|--|-----------|------------|
| K@Ca20Na-A                 | Ca20Na | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas II   | 19.02.2014 |
| K@Ca30Na-A                 | Ca30Na | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas II   | 20.02.2014 |
| K@Ca40Na-A                 | Ca40Na | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas II   | 21.02.2014 |
| K@Ca20K-A <sup>M</sup>     | Ca20K  | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas I    | 18.10.2012 |
| K@Ca30K-A                  | Ca30K  | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas I    | 01.09.2014 |
| K@Ca40K-A                  | Ca40K  | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas I    | 12.09.2014 |
| Rb@Ca20Rb-A <sup>M</sup>   | Ca20Rb | MW05-T3 ( $Rb^+$ )                                   | Glas I    | 17.12.2012 |
| Rb@Ca30Rb-A <sup>M</sup>   | Ca30Rb | MW05-T3 ( $Rb^+$ )                                   | Glas I    | 12.12.2012 |
| Rb@Ca40Rb-A                | Ca40Rb | MW05-T3 ( $Rb^+$ )                                   | Glas II   | 24.09.2014 |
| Cs@Ca20Cs-A                | Ca20Cs | JMC3_4 ( $Cs^+$ )                                    | Glas II   | 25.03.2014 |
| Cs@Ca30Cs-A                | Ca30Cs | JMC3_4 ( $Cs^+$ )                                    | Glas II   | 28.01.2014 |
| Cs@Ca40Cs-A                | Ca40Cs | JMC3_4 ( $Cs^+$ )                                    | Glas II   | 17.09.2014 |
| Cs@D263T-Pt-L <sup>3</sup> | D263T  | JMC3_4 ( $Cs^+$ )                                    | Glas II   | 18.12.2014 |
| Cs@D263T-Pt-L <sup>3</sup> | D263T  | JMC3_4 ( $Cs^+$ )                                    | Glas II   | 09.12.2014 |
| Cs@D263T-Pt-L              | D263T  | JMC3_4 ( $Cs^+$ )                                    | Glas II   | 07.07.2015 |
| K@Ca20Na-L <sup>PVM</sup>  | Ca20Na | KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                    | Glas II   | 23.12.2011 |
| K@Ca30Na-L <sup>PVM</sup>  | Ca30Na | K <sub>0.95</sub> AlSi <sub>2</sub> O <sub>5.4</sub> | Glas II   | 04.08.2011 |
| K@Ca40Na-L <sup>PVM</sup>  | Ca40Na | KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                    | Glas II   | 10.05.2012 |
| K@Ca20K-L                  | Ca20K  | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas II   | 11.05.2015 |
| K@Ca30K-L <sup>4</sup>     | Ca30K  | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas II   | 23.04.2015 |
| K@Ca40K-L                  | Ca40K  | Zö120 ( $K^+$ )                                      | Glas II   | 27.08.2015 |

Fortsetzung auf der nächsten Seite



## 6.5 Durchgeführte Messungen und Messparameter

| Experiment           | Probe                                | Emitter                    | Bemerkung | Datum      |
|----------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------|------------|
| Rb@Ca20Rb-L          | Ca20Rb                               | Zö159_2 (Rb <sup>+</sup> ) | Glas II   | 08.02.2016 |
| Rb@Ca30Rb-L          | Ca30Rb                               | Zö159_2 (Rb <sup>+</sup> ) | Glas II   | 11.01.2016 |
| Rb@Ca40Rb-L          | Ca40Rb                               | Zö159_2 (Rb <sup>+</sup> ) | Glas II   | 11.12.2015 |
| Cs@Ca20Cs-L          | Ca20Cs                               | JMC3_4 (Cs <sup>+</sup> )  | Glas II   | 19.02.2016 |
| Cs@Ca30Cs-L          | Ca30Cs                               | JMC3_4 (Cs <sup>+</sup> )  | Glas II   | 18.04.2016 |
| Cs@Ca40Cs-L          | Ca40Cs                               | JMC3_4 (Cs <sup>+</sup> )  | Glas II   | 05.03.2016 |
| K@PMO-L <sup>2</sup> | PrMnO <sub>3</sub> <sup>ITK161</sup> | Zö120 (K <sup>+</sup> )    | Glas II   | 01.05.2014 |
| K@PMO-L              | PrMnO <sub>3</sub> <sup>ITK172</sup> | Zö120 (K <sup>+</sup> )    | Glas II   | 17.07.2015 |

Experimente, welche mit einem Index gekennzeichnet wurden, sind durch Dritte im Rahmen einer von mir betreuten Forschungsarbeit durchgeführt worden (1: Anneli Hein; 2: Melanie Gräf; 3: Sarah Mehrwald; 4: Anke Mager). Mit Index M gekennzeichnete Messungen waren Gegenstand der vorhergegangenen Masterarbeit. Emittermaterialien mit der Bezeichnung JM wurden durch mich in einer früheren Studienarbeit hergestellt. Der Datensatz mit dem Exponenten PVM wurde bereits in Ref. [147] veröffentlicht und für diese Arbeit unter anderen Gesichtspunkten neu ausgewertet. Emittermaterialien mit den Bezeichnungen StS, Zö oder MW wurden durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Weitzel im Rahmen des Projektes Thermionische Emission oder durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Harbrecht im Rahmen einer Kooperation hergestellt. Der Zusatz A kennzeichnet Arrhenius-Messungen, bei denen temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen wurden und L bezeichnet Langzeitexperimente, bei denen die kinetische Energie der Ionen über einen langen Zeitraum konstant gehalten wurde. Messaufbau Glas II bezeichnet den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau und Glas I bezeichnet den Aufbau, welcher während der Masterarbeit verwendet wurde. In Tabelle 6.5 sind die Messparameter aufgelistet, welche eingestellt waren, um die Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie des Ionentransports zu bestimmen. In Tabelle 6.6 sind die Messparameter bei Langzeit-Bombardements dargestellt.

**Tabelle 6.5:** Messparameter für Leitfähigkeits-Messungen.

| Experiment                 | d / $\mu\text{m}$ | T / $^{\circ}\text{C}$ | U / V                  | t / h  | $I_{\text{online}}^*$ / nA |
|----------------------------|-------------------|------------------------|------------------------|--------|----------------------------|
| K@Ca20Na <sup>Cu</sup> -A  | 583               | 40-65 <sup>5er</sup>   | 10-100 <sup>10er</sup> | 6.69   | 12-20                      |
| K@Ca30Na <sup>Cu</sup> -A  | 395               | 50-100 <sup>5er</sup>  | 10-100 <sup>10er</sup> | 14.67  | 11-25                      |
| K@Ca40Na <sup>Cu</sup> -A  | 524               | 130-180 <sup>5er</sup> | 10-100 <sup>10er</sup> | 44.12  | 13-29                      |
| K@Ca20K <sup>Cu</sup> -A   | 799               | 53-89 <sup>9er</sup>   | 15-100 <sup>5er</sup>  | 16.73  | -**                        |
| K@Ca30K <sup>Cu</sup> -A   | 604               | 100-150 <sup>5er</sup> | 10-100 <sup>10er</sup> | 46.91  | 16-68                      |
| K@Ca40K <sup>Cu</sup> -A   | 493               | 200-250 <sup>5er</sup> | 10-100 <sup>10er</sup> | 43.83  | 6-19                       |
| Rb@Ca20Rb <sup>Cu</sup> -A | 955               | 40-90 <sup>10er</sup>  | 15-100 <sup>5er</sup>  | 20.6   | -**                        |
| Rb@Ca30Rb <sup>Cu</sup> -A | 571               | 100-125 <sup>5er</sup> | 15-100 <sup>5er</sup>  | 15.48  | -**                        |
| Rb@Ca40Rb <sup>Cu</sup> -A | 503               | 200-250 <sup>5er</sup> | 10-100 <sup>10er</sup> | 140.91 | 1-5                        |
| Cs@Ca20Cs <sup>Cu</sup> -A | 678               | 35-60 <sup>5er</sup>   | 10-100 <sup>10er</sup> | 32.56  | 6-15                       |
| Cs@Ca30Cs <sup>Cu</sup> -A | 161               | 80-130 <sup>5er</sup>  | 15-105 <sup>10er</sup> | 27.75  | 10-33                      |
| Cs@Ca40Cs <sup>Cu</sup> -A | 487               | 190-240 <sup>5er</sup> | 10-100 <sup>10er</sup> | 15.81  | 1-7                        |

\*Wie in Ref. [212] gezeigt wurde, ist der entsprechende Blindstrom etwa um einen Faktor 10 größer.

\*\*Zum Zeitpunkt der Messung bestand nicht die Möglichkeit  $I_{\text{Online}}$  gleichzeitig mit  $I_{\text{Back}}$  zu messen. Stattdessen konnte vor und nach einer Messung der Blindstrom kontrolliert werden, indem mittels Schrittmotor die Probenposition derart verändert wurde, sodass der Ionenstrahl direkt auf den Detektor auftraf.

**Tabelle 6.6:** Messparameter für Langzeit-Bombardements.

| Experiment              | d / $\mu\text{m}$ | T / $^{\circ}\text{C}$ | U / V  | t / h  | Q / mC |
|-------------------------|-------------------|------------------------|--------|--------|--------|
| K@Ca20Na <sup>PVM</sup> | 922               | 98.0                   | 100    | 505.48 | 20.4   |
| K@Ca30Na <sup>PVM</sup> | 1546              | 100.0                  | 100    | 575.70 | 2.82   |
| K@Ca40Na <sup>PVM</sup> | 428               | 100.0                  | 300    | 155.13 | 0.52   |
| K@Ca20K <sup>Pt</sup>   | 799               | 66.7                   | 119.85 | 227.08 | 5.00   |
| K@Ca30K                 | 576               | 129.0                  | 86.4   | 175.61 | 5.00   |
| K@Ca40K <sup>Pt</sup>   | 477               | 260.0                  | 71.55  | 261.78 | -      |
| Rb@Ca20Rb               | 479               | 54.6                   | 71.85  | 56.59  | 1.00   |
| Rb@Ca30Rb               | 450               | 142.5                  | 67.5   | 432.92 | 5.00   |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

| Experiment    | d / $\mu\text{m}$ | T / $^{\circ}\text{C}$ | U / V | t / h  | Q / mC |
|---------------|-------------------|------------------------|-------|--------|--------|
| Rb@Ca40Rb     | 488               | 268.0                  | 73.2  | 142.06 | 2.79   |
| Cs@Ca20Cs     | 1068              | 41.4                   | 160.2 | 204.64 | 5.00   |
| Cs@Ca30Cs     | 168               | 138.70                 | 25.2  | 184.20 | 5.00   |
| Cs@Ca40Cs     | 421               | 275.80                 | 63.15 | 94.79  | 2.50   |
| Cs@D263T-Pt-L | 400               | 150                    | 50    | 243    | 7.0    |
| Cs@D263T-Pt-L | 400               | 140                    | 50    | 184    | 7.0    |
| Cs@D263T-Pt-L | 400               | 140                    | 50    | 20.0   | 0.2    |
| K@PMO         | 259               | 10                     | 35    | 28.3   | 10     |

### Allgemeine Vorgehensweise bei BIIT-Messungen

Zunächst wurde die bereits vorbereitete Probe (s. Kapitel 6.3) auf dem Probenhalter montiert und in den Messaufbau eingesetzt. Zwischen Kupferelektrode **E** und Kupferblock **D** (s. Abbildung 3.4) wurde ein elektrisch- und Wärme leitendes Fett (Heat-Away 641-EV, *Kager GmbH*) aufgebracht, um einen guten elektrisch-, beziehungsweise Wärme leitenden Kontakt zu erhalten. Sobald mit Hilfe einer Membran-Pumpe und einer Turbomolekularpumpe ein Druck in der Größenordnung von  $10^{-6}$  mbar im Rezipienten erreicht wurde, konnte die Emitterheizung in Betrieb genommen werden. LabView-gesteuert wurde der an der Widerstandsheizung angelegte Heizstrom auf einen Wert im Bereich von 4.0 A - 7.0 A<sup>3</sup> mit einer Heizrate von 40 mA/Min eingestellt. Die Temperatur des Emitters wurde mittels Thermoelement Typ-K, welches sich in einem Keramikrohr in unmittelbarer Nähe zum Heizdraht befand, gemessen und betrug in der Regel etwa 850  $^{\circ}\text{C}$ . Da der für die Messung benötigte Ionenstrom gemäß Gleichung 3.1 proportional zur Temperatur ist, wurde die Emittertemperatur entsprechend des benötigten Ionenstroms variiert. Während des Hochheizens wurde eine Spannung von 10 V an die Repellerlinse bei einem abziehendem Feld von -2 kV/cm angelegt. Damit die Ionen nicht unkontrolliert die Probe erreichen, wurde der Ionenstrahl abgelenkt, indem ein positives Potential von 20 V an die Fokuslinse angelegt wurde.

<sup>3</sup>Der Strom welcher nötig ist, um ausreichend hohe Emittertemperaturen zu erreichen hängt stark vom exakten Widerstand des Heizdrahtes ab. Wird dieser doppelt gewickelt eingesetzt, verringert sich dessen Widerstand, sodass höhere Heizströme benötigt werden.

### **Durchführung der BIIT-Messungen (Leitfähigkeitsmessung, Kapitel 4.1.1.2)**

Im Rahmen einer Vorüberlegung wurde zunächst abgeschätzt, in welchem Temperaturbereich die jeweilige Messung stattfinden soll. Die Probe wurde auf die im Messzyklus höchste Temperatur erhitzt, da in diesem Fall die höchsten Ionenströme gemessen werden und ein ausreichend hoher Ionenstrom garantiert werden soll. Sodann wurde manuell fokussiert. Hierfür wurde zu jeder Repellerspannung im Messbereich (vgl. Tabelle 6.5) die optimale Fokusspannung eingestellt. Diese wurde erreicht, wenn sich während der Variation der Fokusspannung der ausreichend hohe Referenzstrom ( $I_{Referenz}$ ) veränderte, der Rückseitenstrom ( $I_{Back}$ ) jedoch konstant blieb. Die Probenoberfläche war dann homogen ausgeleuchtet und ein quasi-stationärer Zustand wurde erreicht, bei dem der Ionenstrom, welcher tatsächlich die Probe erreicht, gleich dem gemessenen Rückseitenstrom war. Die Werte der Spannungen an der Fokuslinse wurden in das LabView-Programm eingelesen, sodass die vollautomatische Messung gestartet werden konnte. Das entsprechende LabView-Programm ist an anderer Stelle detailliert beschrieben [46].

### **Durchführung der BIIT-Messungen (Langzeit-Bombardements, Kapitel 4.1.1.4, Kapitel 4.1.2 und Kapitel 4.2)**

Es wurden in den oben genannten drei Kapiteln Langzeit-Bombardements durchgeführt, welche sich - historisch bedingt - geringfügig unterscheiden und nachfolgend chronologisch aufgearbeitet werden.

Zunächst wurde ein  $K^+$ -Langzeit-Bombardement an Praseodym-Manganoxid durchgeführt. Da es sich im Vergleich zu den bisher untersuchten Gläsern um ein besser leitendes Material handelt und vermutlich kein Oberflächenpotential gebildet werden kann, wurde eine niedrige kinetische Energie der Ionen von 10 eV eingestellt, um Implantationen zu vermeiden. Das Experiment wurde automatisch beendet, sobald Kaliumionen entsprechend einer Ladung von 10 mC eingetragen wurde. Unmittelbar nach dem Ionenbombardement wurde eine ToF-SIMS-Analyse durchgeführt.

Für das Bombardement der D263 T-Probe wurden im Vorfeld temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kurven an einer identischen Probe aus derselben Produktionscharge aufgenommen. Zum einen konnte im Vorfeld die Leitfähigkeit

der Probe bestimmt werden und zum anderen konnte überprüft werden, ob der thermionische Emitter bei der gewünschten Proben-Temperatur einen ausreichend hohen Ionenstrom zur Verfügung stellt. Hierfür wurde ein Kalium-Ionenemitter verwendet, damit die Probe möglichst kaum verändert wird [185]. Anschließend wurden die Probe und der Ionenemitter (zu  $\text{Cs}^+$ ) gewechselt und das Langzeit-Bombardement durchgeführt. Eine Temperatur von 150 °C (bzw. 140 °C) und eine kinetische Energie der Ionen von 50 eV wurde gewählt, damit in einer relativ kurzen Zeitspanne eine hohe Ladungsmenge an Cäsiumionen eingetragen werden konnte, die zu aussagekräftigen Konzentrationsprofilen führen sollten. Die kinetische Energie der Ionen wurde zu Beginn des Experimentes von 0 V bis 50 V sukzessive über einen Zeitraum einiger Sekunden gesteigert, sodass sich das Probenoberflächenpotential ausbilden konnte. Dadurch wurden ankommende Ionen aufgrund coulombscher Wechselwirkung abgebremst und an der Oberfläche angelagert - Implantation wurde vermieden. Das Bombardement wurde vollautomatisch beendet, sobald Ionen entsprechend einer Ladung von 7 mC eingetragen wurde. Unmittelbar nach dem Ionenbombardement wurde eine ToF-SIMS-Analyse durchgeführt.

Langzeit-Bombardements an CaXY-Gläsern wurden grundsätzlich mit einem thermionischen Emitter durchgeführt, welcher Alkaliionen generierte, die vor dem Bombardement bereits im Glas enthalten waren. Um die Bombardements untereinander vergleichen zu können, wurde eine Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^{-11} \text{ S/cm}$  eingestellt. Die dafür nötige Temperatur wurde aus oben dargestellten Leitfähigkeitsmessungen erhalten. Da die Temperatur und Leitfähigkeit durch Interpolation und Extrapolation erhalten wurde, wurde die exakte Leitfähigkeit unmittelbar vor dem Langzeitbombardement bestimmt. Hierfür wurde eine Strom-Spannungs-Kurve bei der zuvor ermittelten Temperatur aufgenommen. Der Strom-Zeit-Verlauf wurde aufgezeichnet, damit die während der Leitfähigkeitsmessung eingetragene Ladungsmenge der Alkaliionen bestimmt werden konnte. Anschließend wurde das Langzeit-Bombardement durchgeführt. Die kinetische Energie der Ionen wurde so gewählt, dass das elektrische Feld durch das Glas 150 V/mm entsprach. Das Experiment wurde beendet, nachdem Alkaliionen entsprechend einer Ladung von 5 mC eingetragen worden waren. Unmittelbar nach dem Bombardement wurde eine ToF-SIMS-Analyse durchgeführt.

**ToF-SIMS-Messungen**

In Tabelle 6.7 sind die Parameter für ToF-SIMS-Messungen zusammengefasst. Dabei wurden mit den eingestellten Parametern jeweils mehrere Positionen auf der Probenoberfläche vermessen. Nachfolgend werden nur die für diese Arbeit relevanten Messungen aufgeführt. In der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Karl-Michael Weitzel wurden jedoch ebenfalls im Rahmen weiterer Projekte ToF-SIMS-Messungen durchgeführt.

**Tabelle 6.7:** Durchgeführte ToF-SIMS-Messungen.

| Experiment              | $I_{\text{Bi}^+}/\text{pA}$ | $A_{\text{Bi}^+}/\mu\text{m}^2$ | $I_{\text{DSC}}/\text{nA}$ | $A_{\text{DSC}}/\mu\text{m}^2$ | Datum    |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------|
| K@Ca20K                 | 0.5                         | 100·100                         | 170( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 19.05.15 |
| K@Ca20K <sup>Pt</sup>   | 0.36-0.5                    | 100·100                         | 165-182( $\text{O}_2^+$ )  | 300·300                        | 05.07.15 |
| K@Ca20K <sup>Pt</sup>   | 0.5                         | 100·100                         | 150-185( $\text{O}_2^+$ )  | 300·300                        | 05.07.15 |
| K@Ca20K <sup>Pt</sup>   | 0.8                         | 100·100                         | 158( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 17.05.16 |
| K@Ca20K                 | 0.3                         | 100·100                         | 160( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 17.05.16 |
| K@Ca30K                 | 0.5                         | 100·100                         | 168( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 07.05.15 |
| K@Ca40K                 | 0.5                         | 100·100                         | 25( $\text{Cs}^+$ )        | 300·300                        | 22.01.16 |
| K@Ca40K                 | 0.5                         | 300·300                         | 170( $\text{O}_2^+$ )      | 500·500                        | 02.02.16 |
| K@Ca40K <sup>Pt</sup>   | 0.45                        | 100·100                         | 27( $\text{Cs}^+$ )        | 300·300                        | 16.02.16 |
| Rb@Ca20Rb               | 0.5                         | 100·100                         | 161( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 17.02.16 |
| Rb@Ca30Rb               | 0.5                         | 100·100                         | 161( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 17.02.16 |
| Rb@Ca40Rb               | 0.5                         | 100·100                         | 24( $\text{Cs}^+$ )        | 300·300                        | 01.02.16 |
| Rb@Ca40Rb               | 0.5                         | 100·100                         | 167( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 03.02.16 |
| Cs@Ca20Cs               | 0.5                         | 100·100                         | 200( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 21.03.16 |
| Cs@Ca30Cs               | 0.1-0.25                    | 100·100                         | 158( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 02.05.16 |
| Cs@Ca40Cs               | 0.4                         | 100·100                         | 170( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 11.04.16 |
| Cs@D263 T               | 0.2-0.4                     | 100·100                         | 150( $\text{O}_2^+$ )      | 300·300                        | 09.03.15 |
| Cs@D263 T               | 0.2-0.5                     | 100·100                         | 150-165( $\text{O}_2^+$ )  | 300·300                        | 10.03.15 |
| Cs@D263 T <sup>Pt</sup> | 0.5                         | 100·100                         | 195-203( $\text{O}_2^+$ )  | 300·300                        | 09.03.15 |
| K@PMO                   | 1.0                         | 100·100                         | 18-20( $\text{Cs}^+$ )     | 300·300                        | 23.07.15 |
| K@PMO                   | 1.0                         | 100·100                         | 19( $\text{Cs}^+$ )        | 300·300                        | 04.08.15 |

Fortsetzung auf der nächsten Seite

| Experiment            | $I_{\text{Bi}^+} / \text{pA}$ | $A_{\text{Bi}^+} / \mu\text{m}^2$ | $I_{\text{DSC}} / \text{nA}$          | $A_{\text{DSC}} / \mu\text{m}^2$ | Datum    |
|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------|
| PMO <sup>ITK171</sup> | 0.5                           | 100·100                           | 30(Cs <sup>+</sup> )                  | 300·300                          | 22.03.16 |
| PMO <sup>ITK171</sup> | 0.5                           | 100·100                           | 130-180(O <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) | 300·300                          | 22.03.16 |

Bei Messungen, welche mit dem Exponenten Pt gekennzeichnet sind, wurde von der platinieren Rückseite des Glases tiefenprofiliert. Die Exponenten Cs<sup>+</sup> und O<sub>2</sub><sup>+</sup> geben an, mit welcher Sputterspezies die ersten Monolagen alternierend zum Bi<sup>+</sup>-Analysestrahl abgetragen wurden. Bei Messungen mit Cs<sup>+</sup> als Sputterspezies herrschte in der Messkammer ein Druck von etwa  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar und bei O<sub>2</sub><sup>+</sup> wurde ein Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar erreicht. Die gemessene Gläser hatten elektronisch isolierende Eigenschaften, sodass eine niederenergetische Elektronenkanone verwendet wurde, um Aufladungen der Probenoberfläche während der Messung zu vermeiden. Diese Messungen fanden im *non-interlaced mode* (s.u.) statt. PMO dagegen war ein elektronisch gut leitendes Material, sodass bei ausgeschalteter Elektronenkanone im *interlaced mode* gemessen werden konnte.

#### Allgemeine Vorgehensweise bei ToF-SIMS-Messungen

Alle dargestellten Konzentrationsprofile wurden mittels ToF-SIMS aufgenommen und mittels Software SurfaceLab 6.5 analysiert. Als Primärionenquelle wurde eine Bismut Flüssigmetall Ionenkanone (engl. *liquid metal ion gun* (LMIG)) verwendet, welche im *high current bunched mode* (HCBU) bei einer Pulsbreite von nicht über 18 ns, einer Repetitionsrate von  $10000 \text{ s}^{-1}$  und einer Energie von 25 keV betrieben wurde. Es wurde eine Massenauflösung im Bereich von  $m/\Delta m = 6000 - 8000$  erreicht. Das Analysefenster hatte in der Regel die Maße  $100 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ . Es konnten getrennt voneinander sowohl Kationen als auch Anionen detektiert werden. Als Sputterkanone wurde entweder Sauerstoff durch eine EI-Quelle ionisiert, sodass ein O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenstrahl erhalten wurde. Alternativ konnte mittels thermionischen Emitters Cs<sup>+</sup>-Ionen generiert werden. Die O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Sputterkanone wurde mit einer Energie von 3 keV und Sputterströme zwischen 150 nA und 240 nA betrieben. Aufgrund des kontrollierten Einstromens von Sauerstoff betrug der Druck in der Messkammer  $2.5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Die Cs<sup>+</sup>-Sputterkanone wurde ebenfalls mit einer Energie von 3 keV, jedoch mit Sputterströmen um 30 nA betrieben. Während

des Betriebs der  $\text{Cs}^+$ -Sputterkanone wurde in der Messkammer ein Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht. Beide Sputterkanonen wurden verwendet, um die ersten Monolagen einer Probe im Bereich von  $300 \mu\text{m} \cdot 300 \mu\text{m}$  abzutragen. Der Analysebereich lag zentriert in diesem Krater, sodass keine störenden Randeffekte gemessen wurden. Sofern elektronisch isolierende Materialien vermessen wurden, konnte eine niederenergetische Elektronenkanone (20 eV) verwendet werden, um eine Aufladung der Probe zu vermeiden. Sofern eine elektrisch schlecht leitende Probe (Gläser) vermessen wurde, geschah dies im *non-interlaced mode*. Hier werden abwechselnd Massenspektren mittels LMIG aufgenommen und Monolagen mittels  $\text{O}_2^+$ -/ $\text{Cs}^+$ -Sputterkanone abgetragen. Nach dem Abtragen der Monolage wurde für 0.5 s pausiert, um mit der Elektronenkanone die Aufladung zu verhindern, welche eine Aufnahme von Massenspektren stören kann. Elektrisch gut leitende Proben (PMO) wurden im *interlaced mode* gemessen, welcher die gleichzeitige Verwendung von LMIG und Sputterkanone bedeutet - die niederenergetische Elektronenkanone wird hier nicht verwendet. Als Massenanalysator wurde ein Flugzeitmassenspektrometer mit Reflektron verwendet und die Detektion der Ionen erfolgte mittels Multikanalplatte. Die erhaltenen Massenspektren werden mittels SurfaceLab 6.5 anhand der Peaks, welche zweifelsfrei einer bekannten Masse-zu-Ladungszahl zugeordnet werden können, kalibriert. Dies waren mindestens die später analysierten Peaks, wie zum Beispiel Bor ( $^{10}\text{B}^+$ ,  $^{11}\text{B}^+$ ), Natrium ( $^{23}\text{Na}^+$ ), Kalium ( $^{39}\text{K}^+$ ,  $^{41}\text{K}^+$ ), Silicium ( $^{28}\text{Si}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^+$ ), Praseodym ( $^{141}\text{Pr}^+$ ) oder auch Platin ( $^{194}\text{Pt}^+$ ,  $^{195}\text{Pt}^+$ ,  $^{196}\text{Pt}^+$ ), alternativ konnten auch Verunreinigungen wie Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{12}\text{CH}^+$ ,  $^{12}\text{CH}_2^+$ ,  $^{12}\text{CH}_3^+$ ) verwendet werden. Die Tiefe des Sputterkraters wurde nach der ToF-SIMS-Analyse mittels Profilometrie (Kapitel 3.3) oder TEM bestimmt.



# A Herstellprozesse der Gläser

Die detaillierte Synthese und Verarbeitung der Gläser ist in Kapitel 6.3 geschildert. Nachfolgend wird tabellarisch das Temperaturprogramm zur Herstellung der einzelnen Gläser aufgeführt. Die Kalzinierung der Edukte erfolgte stets bei 950 °C für eine Stunde.

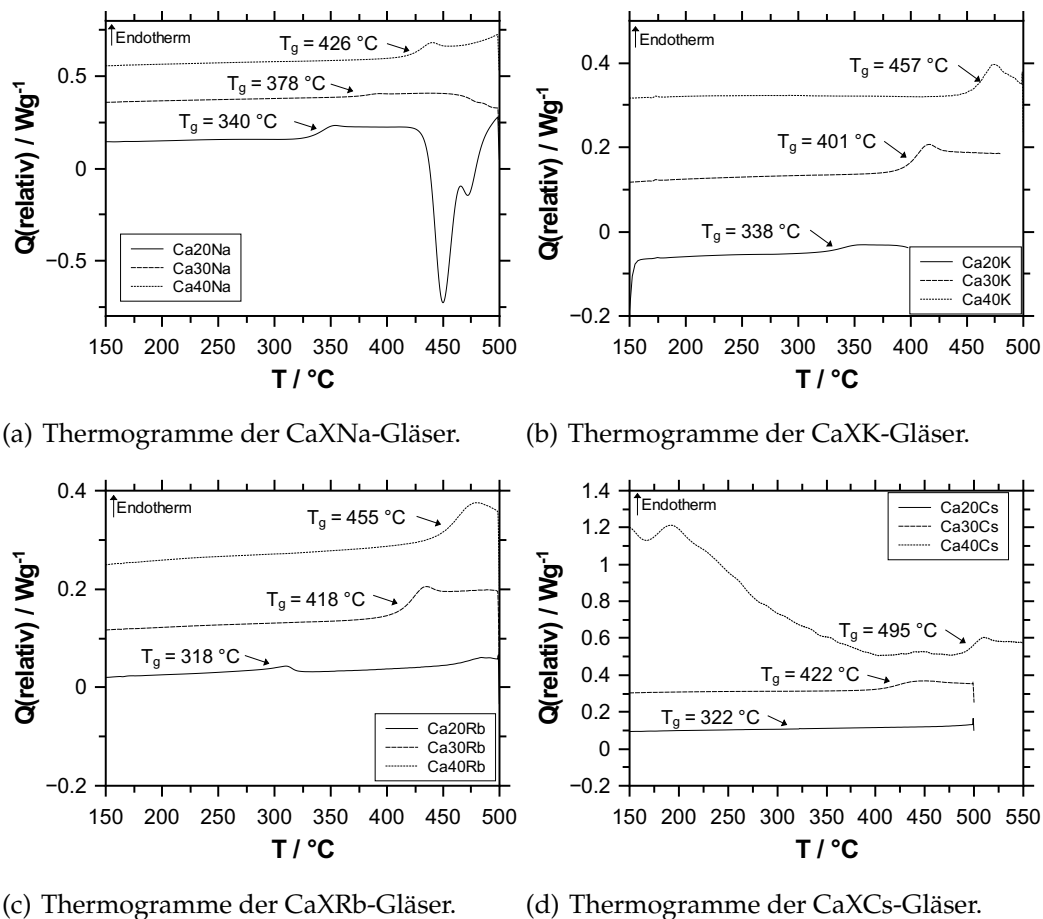
**Tabelle A.1:** Temperaturen bei der Herstellung der Gläser.

| Glascode | $T_1/^\circ\text{C}$ | $t_1/\text{h}$ | $T_2/^\circ\text{C}$ | $t_2/\text{h}$ | $T_3/^\circ\text{C}$ | $t_3/\text{h}$ | $T_4/^\circ\text{C}$ | $t_4/\text{h}$ | $T_G/^\circ\text{C}$ |
|----------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------|----------------------|
| Ca20Na   | 1150                 | 2              | 310                  | 15             | -                    | -              | -                    | -              | 290                  |
| Ca30Na   | 1150                 | 2              | 350                  | 15             | -                    | -              | -                    | -              | 330                  |
| Ca40Na   | 1150                 | 2              | 395                  | 15             | -                    | -              | -                    | -              | 375                  |
| Ca20K    | 1200                 | 2              | 330                  | 10             | -                    | -              | -                    | -              | 250                  |
| Ca30K    | 1200                 | 2              | 370                  | 10             | -                    | -              | -                    | -              | 330                  |
| Ca40K    | 1200                 | 2              | 410                  | 10             | -                    | -              | -                    | -              | 380                  |
| Ca20Rb   | 1200                 | 2              | 340                  | 15             | 310                  | 15             | 270                  | 15             | 310                  |
| Ca30Rb   | 1200                 | 2              | 410                  | 15             | 390                  | 15             | 350                  | 15             | 390                  |
| Ca40Rb   | 1200                 | 2              | 425                  | 15             | -                    | -              | -                    | -              | 405                  |
| Ca20Cs   | 1250                 | 2              | 392                  | 15             | -                    | -              | -                    | -              | 372                  |
| Ca30Cs   | 1250                 | 2              | 450                  | 15             | 420                  | 15             | -                    | -              | 420                  |
| Ca40Cs   | 1250                 | 2              | 450                  | 15             | -                    | -              | -                    | -              | 450                  |

Mit  $T_1$  bis  $T_4$  sind die entsprechenden Temperaturschritte bezeichnet und  $T_G$  gibt die Temperatur der Gussform an.



## B Thermogramme zur Auswertung der Glasübergangstemperatur



**Abbildung B.1:** Auswertung der Glasübergangstemperatur mittels Thermogramm.

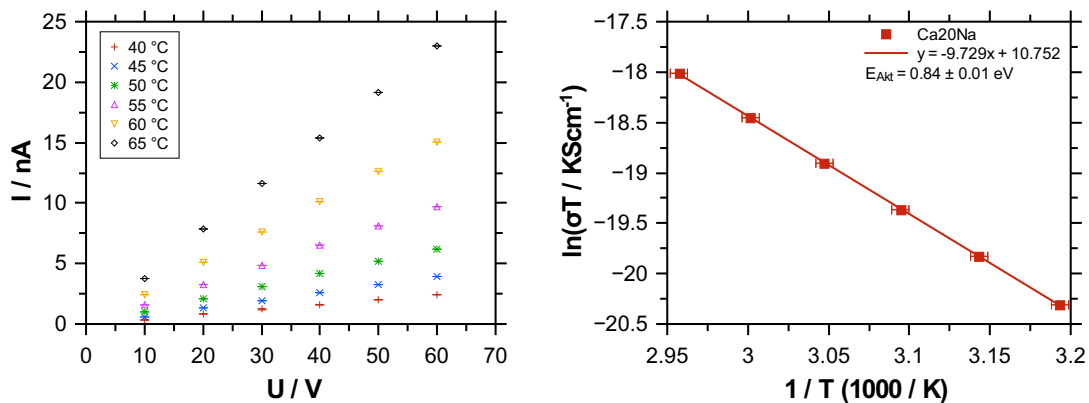
In Abbildung B.1 sind die mittels DSC gemessenen Thermogramme der untersuchten Gläser dargestellt. Hierfür wurden etwa 10 mg des Glases feingemörsert

in einen Aluminium-Tiegel überführt und in einer Argon Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/Min in einem Temperaturbereich zwischen RT und 500 °C vermessen. Dabei wurden stets zwei Heizzyklen unternommen und der zweite Heizzyklus verwendet, um die Glasübergangstemperatur zu ermitteln, sodass alle Proben eine definierte thermische Vorbehandlung erfahren [250].

## C BIIT-Messdaten und Verarbeitung

In den nachfolgenden Abbildungen ist die Auswertung der BIIT-Daten (Kapitel 4.1.1.2) dargestellt. Bei Abbildung, welche keine Fehlerbalken enthalten, ist die Symbolgröße größer als der Fehler selbst. BIIT-Messungen wurden in der Regel in einem Spannungsbereich von 10 V - 100 V durchgeführt. Sofern ein ausreichend hoher Ionenstrom durch den Emittor erzeugt wird, ist der gemessene Rückseitenstrom in einer linearen Abhängigkeit lediglich von der Repellerspannung und dem Widerstand des Glases abhängig. Messwerte, welche vom linearen Verhalten abweichen wurden mit Hilfe des Linearitätstest nach Mandel als Ausreißer betrachtet und für die Auswertung nicht verwendet.

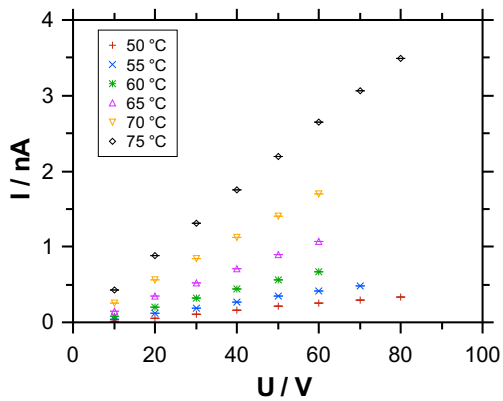
Ab Abbildung C.13 sind Strom-Spannungs- und Strom-Zeit-Kurven der nativen Langzeit-Bombardements dargestellt (s. Kapitel 4.1.1.4).



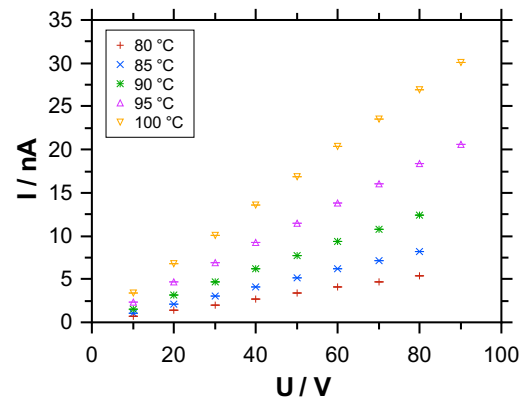
(a) I-U-Kurven 40-65°C: K@Ca20Na.

(b) Arrhenius-Auftragung: K@Ca20Na.

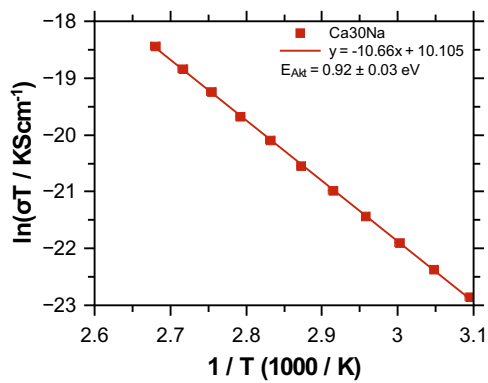
**Abbildung C.1:** Auswertung des Bombardements K@Ca20Na.



(a) I-U-Kurven 50-75°C: K@Ca30Na.

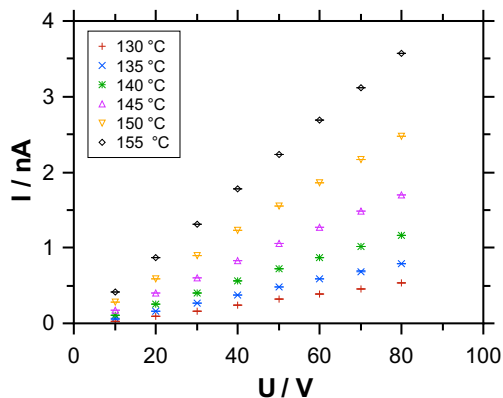


(b) I-U-Kurven 80-100°C: K@Ca30Na.

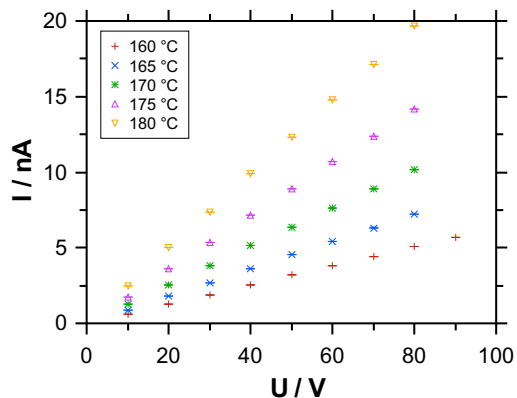


(c) Arrhenius-Auftragung: K@Ca30Na.

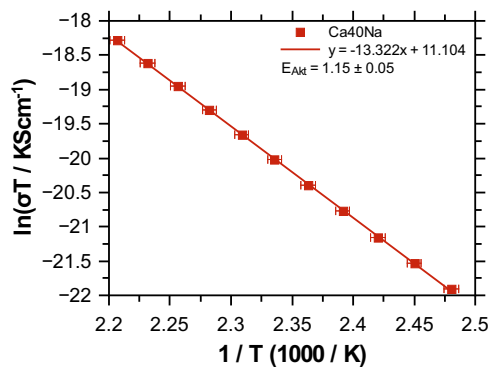
Abbildung C.2: Auswertung des Bombardements K@Ca30Na.



(a) I-U-Kurven 130-155 °C: K@Ca40Na.

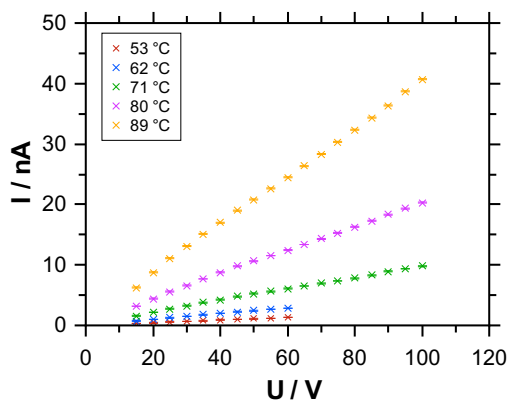


(b) I-U-Kurven 160-180 °C: K@Ca30Na.

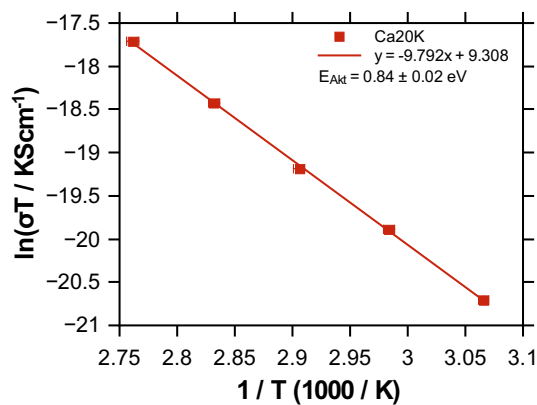


(c) Arrhenius-Auftragung: K@Ca40Na.

**Abbildung C.3:** Auswertung des Bombardements K@Ca40Na.

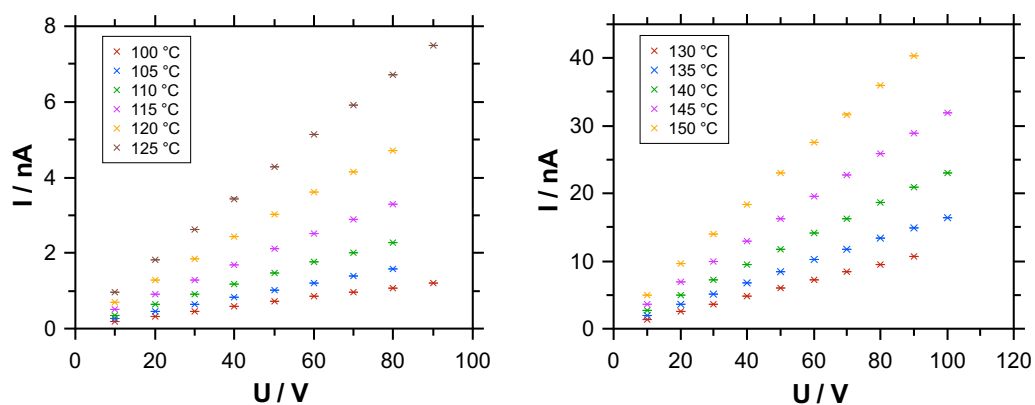


(a) I-U-Kurven 53-89 °C: K@Ca20K



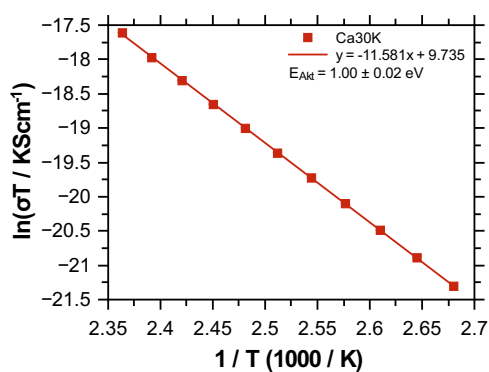
(b) Arrhenius-Auftragung: K@Ca20K.

**Abbildung C.4:** Auswertung des Bombardements K@Ca20K.



(a) I-U-Kurven 100-125 °C: K@Ca30K.

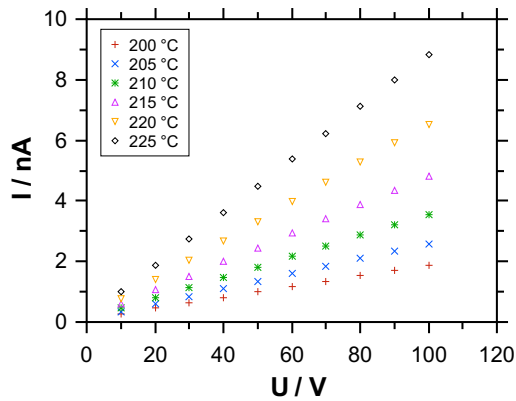
(b) I-U-Kurven 130-150 °C: K@Ca30K.



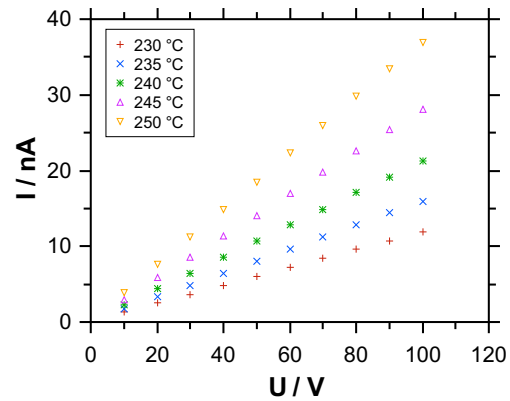
(c) Arrhenius-Auftragung: K@Ca30K.

Abbildung C.5: Auswertung des Bombardements K@Ca30K.

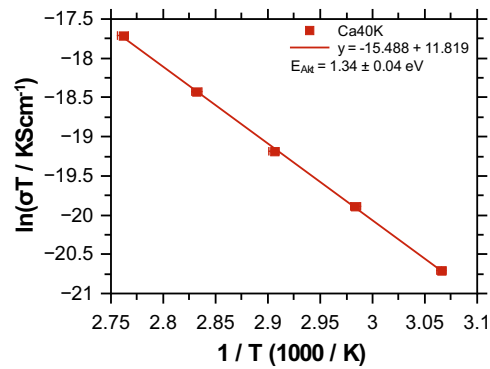




(a) I-U-Kurven 200-225 °C: K@Ca40K.

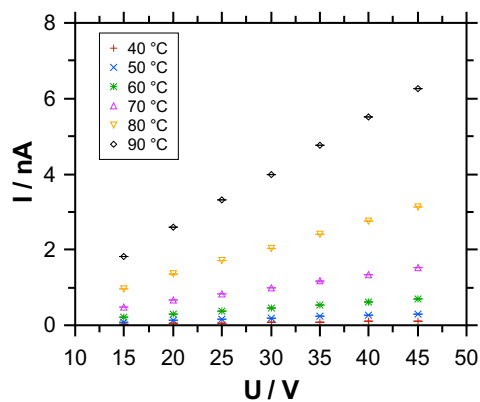


(b) I-U-Kurven 230-250 °C: K@Ca40K.

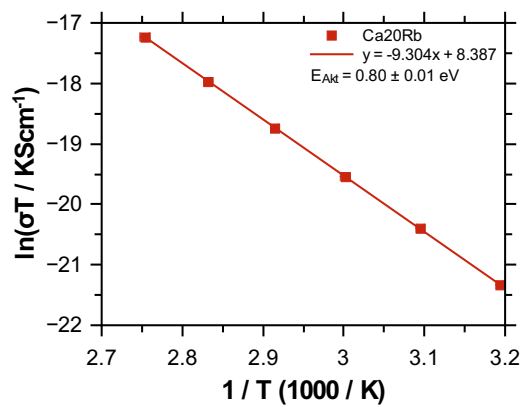


(c) Arrhenius-Auftragung: K@Ca40K.

**Abbildung C.6:** Auswertung des Bombardements K@Ca40K.

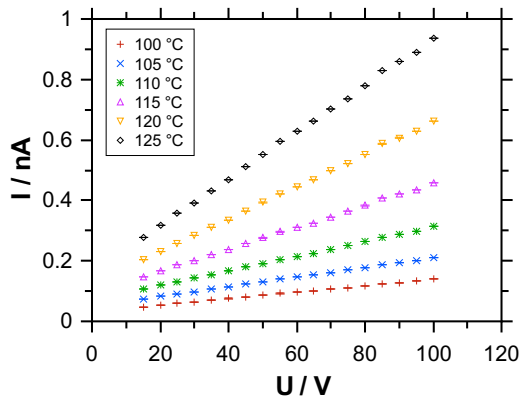


(a) I-U-Kurven 40-90 °C: Rb@Ca20Rb

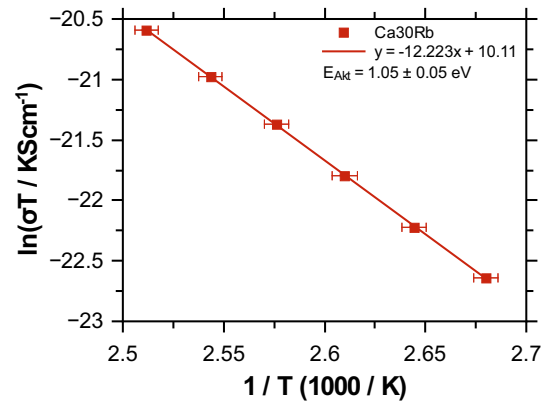


(b) Arrhenius-Auftragung: Rb@Ca20Rb.

**Abbildung C.7:** Auswertung des Bombardements Rb@Ca20Rb.

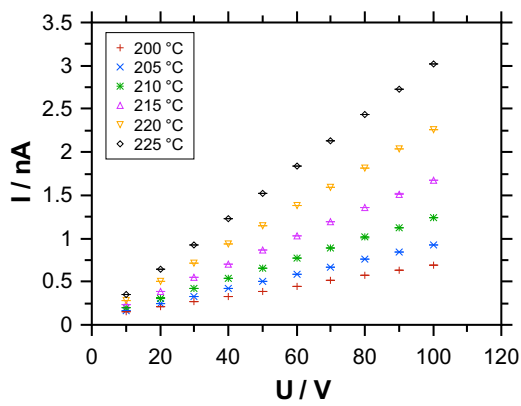


(a) I-U-Kurven 100-125 °C: Rb@Ca30Rb.

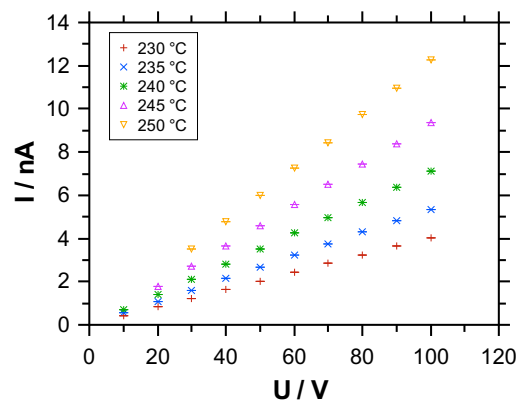


(b) Arrhenius-Auftragung: Rb@Ca30Rb.

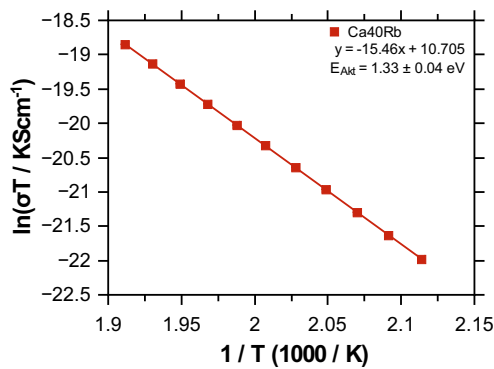
**Abbildung C.8:** Auswertung des Bombardements Rb@Ca30Rb.



(a) I-U-Kurven 200-225 °C: Rb@Ca40Rb.

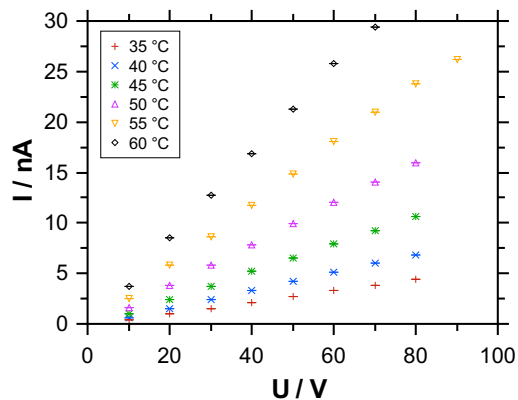


(b) I-U-Kurven 230-250 °C: Rb@Ca40Rb.

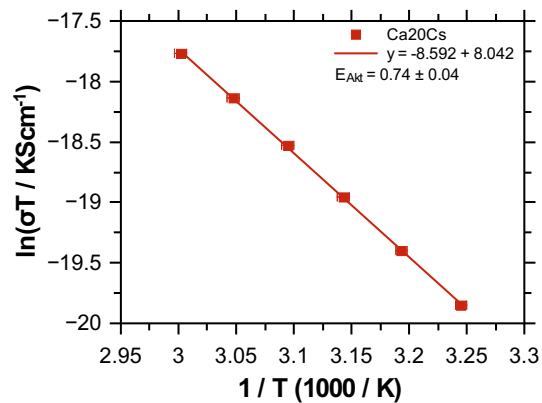


(c) Arrhenius-Auftragung: Rb@Ca40Rb.

**Abbildung C.9:** Auswertung des Bombardements Rb@Ca40Rb.

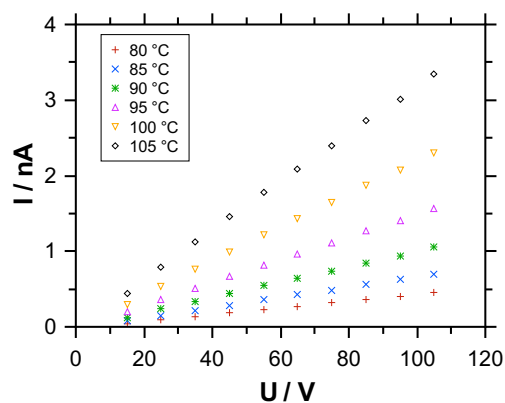


(a) I-U-Kurven 35-60°C: Cs@Ca20Cs

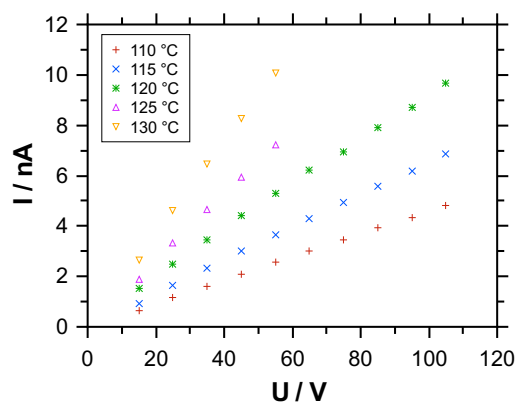


(b) Arrhenius-Auftragung: Cs@Ca20Cs.

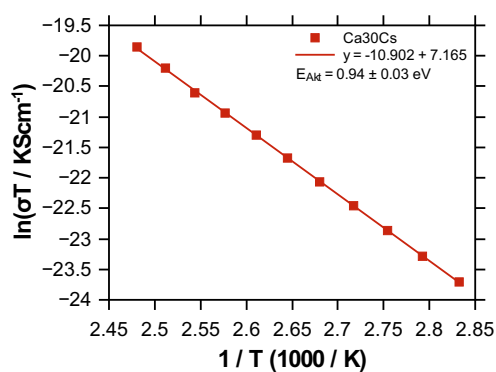
**Abbildung C.10:** Auswertung des Bombardements Cs@Ca20Cs.



(a) I-U-Kurven 80-105°C: Cs@Ca30Cs.



(b) I-U-Kurven 110-130°C: Cs@Ca30Cs.



(c) Arrhenius-Auftragung: Cs@Ca40Cs.

**Abbildung C.11:** Auswertung des Bombardements Cs@Ca30Cs.

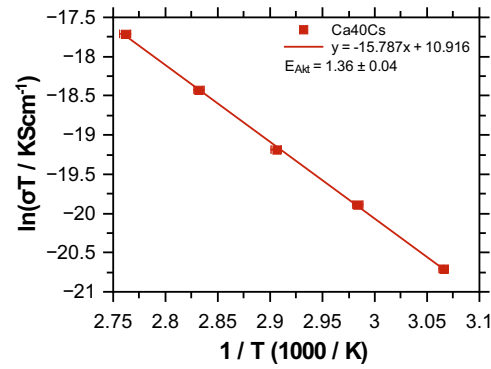
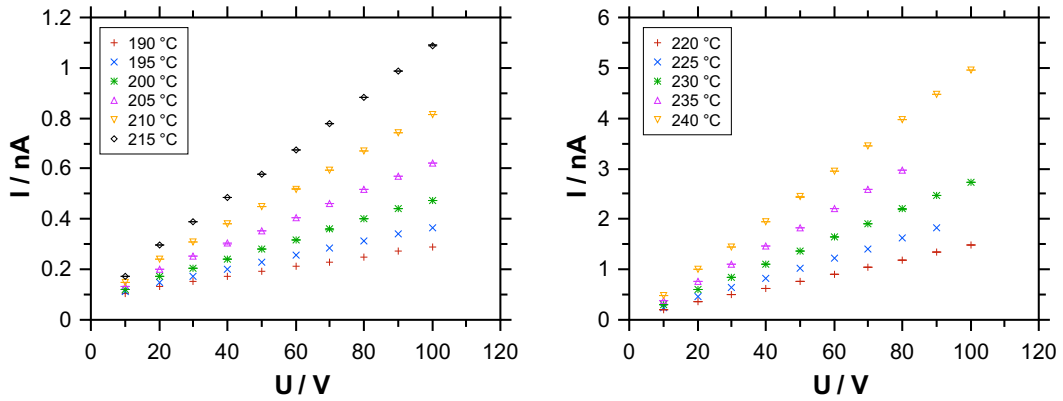


Abbildung C.12: Auswertung des Bombardements Cs@Ca40Cs.

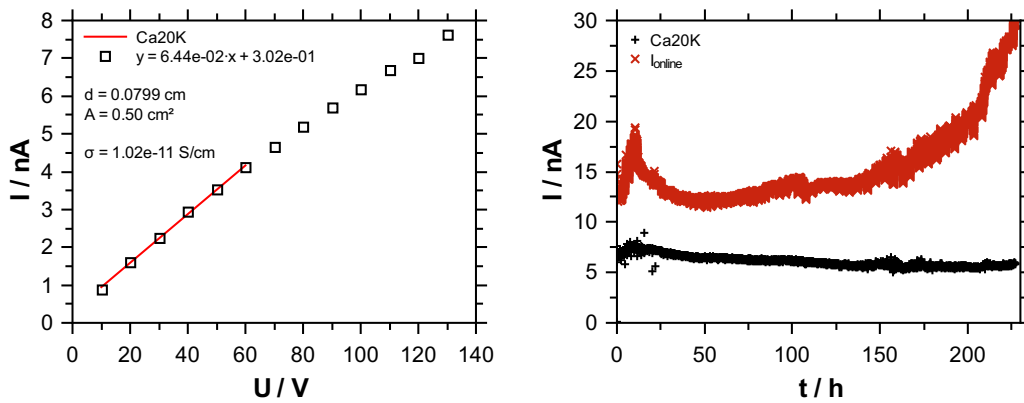
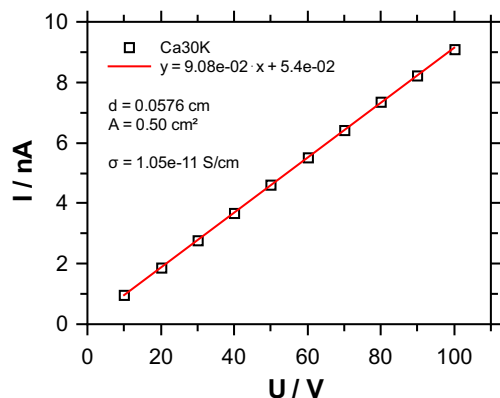
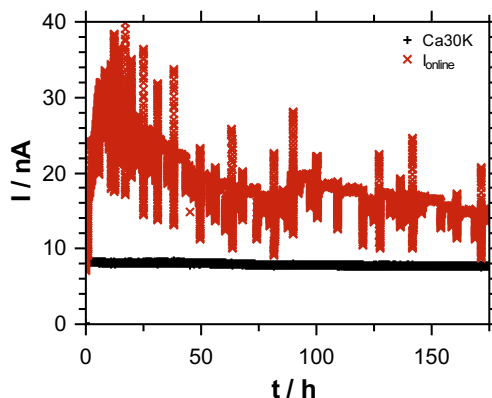


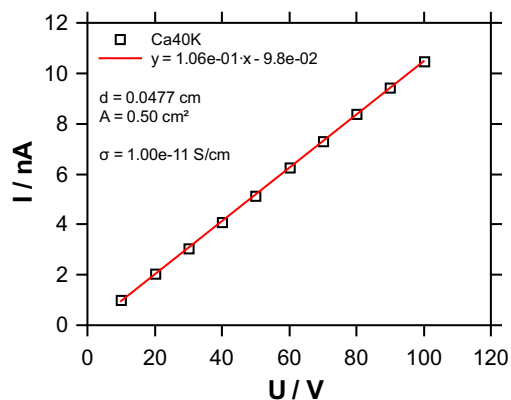
Abbildung C.13: Auswertung des Bombardements K@Ca20K.



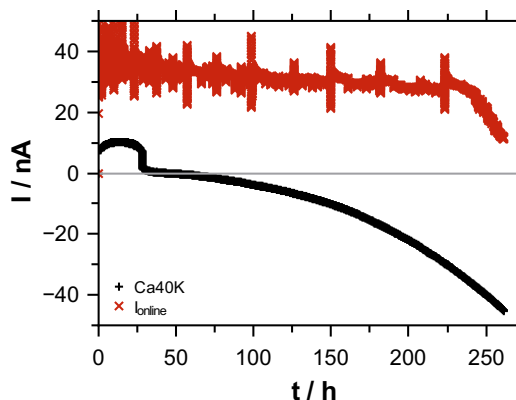
(a) I-U-Kurven K@Ca30K.



(b) I-t-Kurven K@Ca30K.

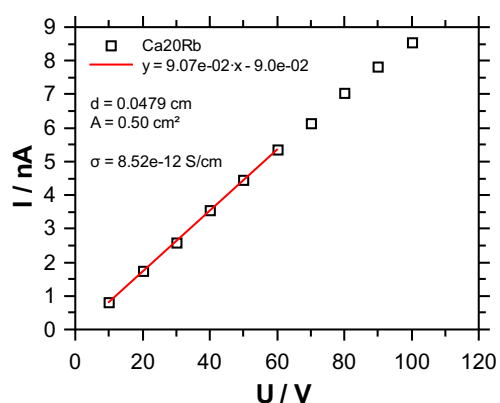


(c) I-U-Kurven K@Ca40K.

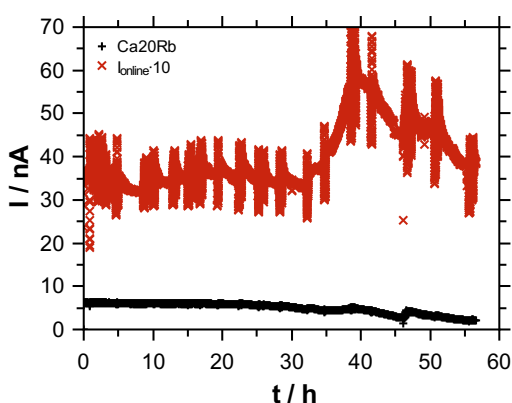


(d) I-t-Kurven K@Ca40K.

**Abbildung C.14:** Auswertung der Bombardements K@Ca30K und K@Ca40K.

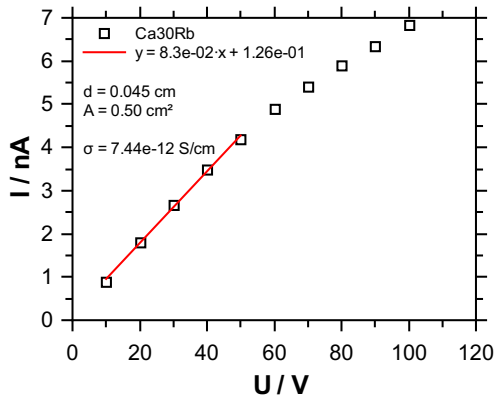


(a) I-U-Kurven Rb@Ca20Rb.

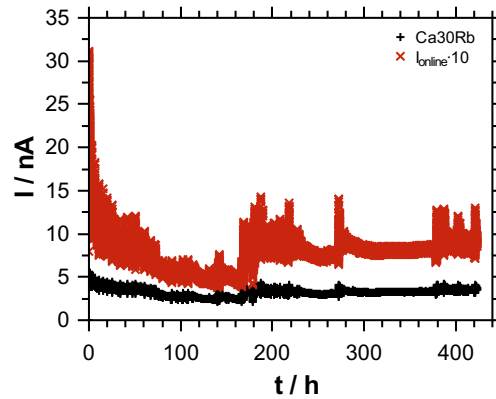


(b) I-t-Kurven Rb@Ca20Rb.

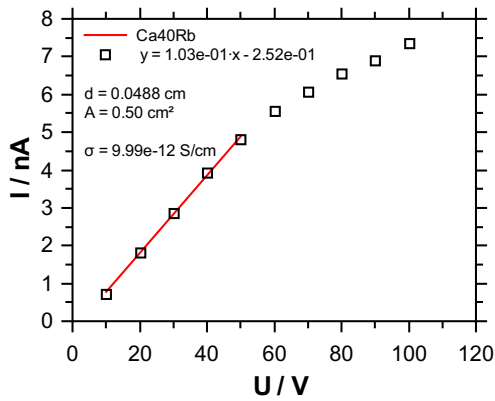
**Abbildung C.15:** Auswertung des Bombardements Rb@Ca20Rb.



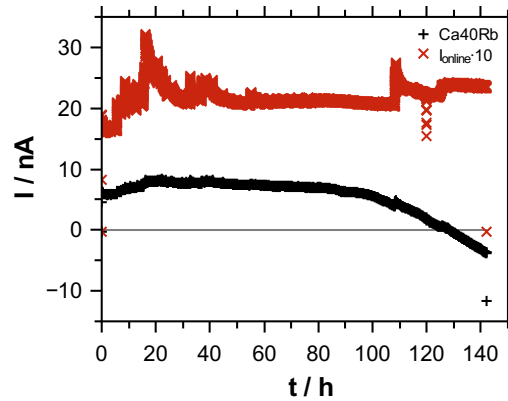
(a) I-U-Kurven Rb@Ca30Rb.



(b) I-t-Kurven Rb@Ca30Rb.

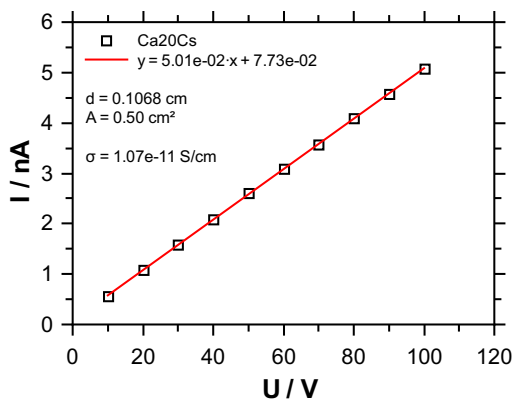


(c) I-U-Kurven Rb@Ca40Rb.

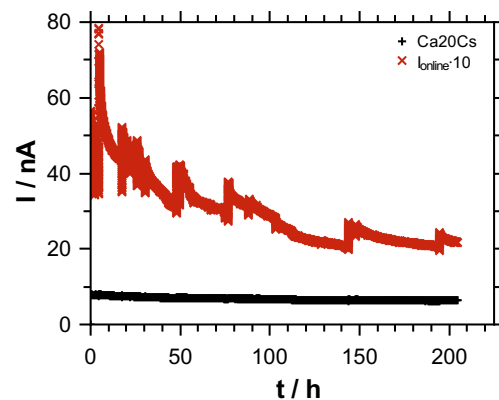


(d) I-t-Kurven Rb@Ca40Rb.

**Abbildung C.16:** Auswertung der Bombardements Rb@Ca30Rb und Rb@Ca40Rb.

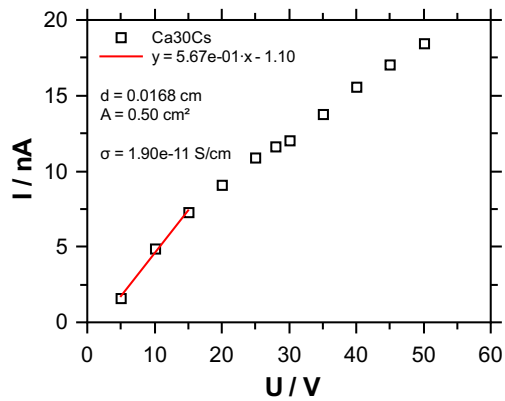


(a) I-U-Kurven Cs@Ca20Cs.

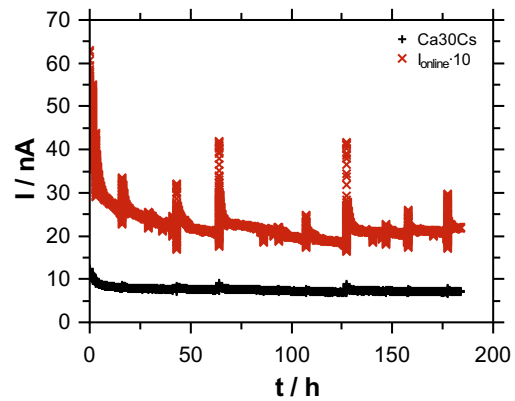


(b) I-t-Kurven Cs@Ca20Cs.

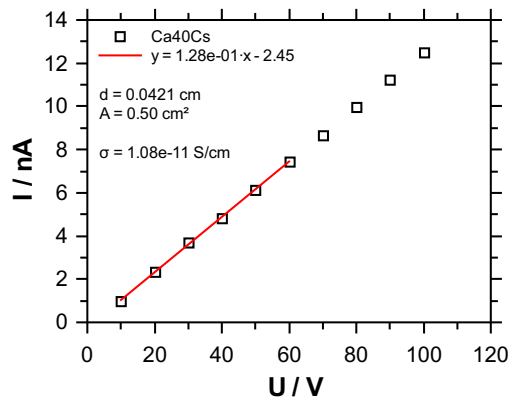
**Abbildung C.17:** Auswertung des Bombardements Cs@Ca20Cs.



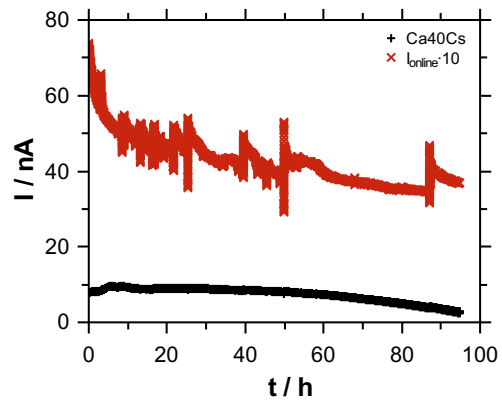
(a) I-U-Kurven Cs@Ca30Cs.



(b) I-t-Kurven Cs@Ca30Cs.



(c) I-U-Kurven Cs@Ca40Cs.



(d) I-t-Kurven Cs@Ca40Cs.

**Abbildung C.18:** Auswertung der Bombardements Cs@Ca30Cs und Cs@Ca40Cs.



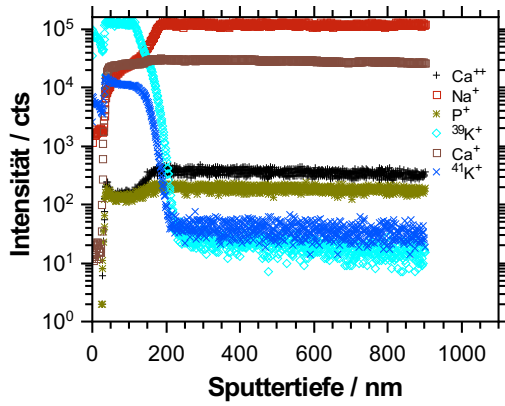


## D ToF-SIMS-Messdaten und Verarbeitung

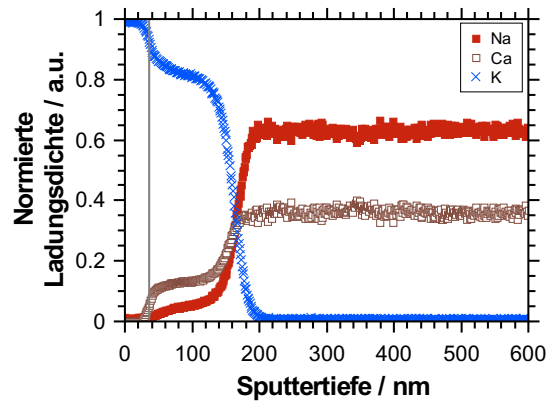
Zunächst sind in Tabelle D.1 alle Parameter aufgeführt, die zur Erstellung der normierten Konzentrationsprofile aus Kapitel 4.1.1.4 benötigt wurden. Der freie Parameter  $a$  wurde stets dem Alkaliion und der freie Parameter  $b$  stets dem Calciumion zugeordnet. Die Parameter  $a$  und  $b$  wurden durch Lösen der Gleichungen 4.3-4.5 nach der Ladungsdichte ( $\rho = \rho(M^+) \cdot ze$ ) erhalten. In Abbildungen D.1-D.7 sind die ausgewerteten Konzentrationsprofile dargestellt.

**Tabelle D.1:** Ionendichten und Parameter zur Normierung der Konzentrationsprofile der Gläser  $x \text{ CaO} \cdot (55 - x) \text{ M}_2\text{O} \cdot 45 \text{ P}_2\text{O}_5$  ( $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $x = 20, 30, 40$ ).

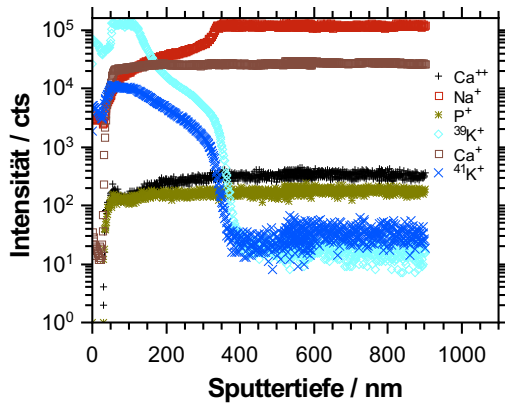
| Glas   | $\rho(M^+)/\text{cm}^{-3}$ | $a$   | $\rho(\text{Ca}^{+2})/\text{cm}^{-3}$ | $b$   |
|--------|----------------------------|-------|---------------------------------------|-------|
| Ca20Na | 1.16E+22                   | 0.637 | 3.31E+21                              | 0.363 |
| Ca20K  | 9.74E+21                   |       | 2.78E+21                              |       |
| Ca20Rb | 9.22E+21                   |       | 2.63E+21                              |       |
| Ca20Cs | -                          |       | -                                     |       |
| Ca30Na | 8.19E+21                   | 0.454 | 4.92E+21                              | 0.546 |
| Ca30K  | 7.35E+21                   |       | 4.41E+21                              |       |
| Ca30Rb | 6.89E+21                   |       | 4.13E+21                              |       |
| Ca30Cs | 6.41E+21                   |       | 3.85E+21                              |       |
| Ca40Na | 5.05E+21                   | 0.273 | 6.24E+21                              | 0.727 |
| Ca40K  | 4.68E+21                   |       |                                       |       |
| Ca40Rb | 4.39E+21                   |       |                                       |       |
| Ca40Cs | 4.28E+21                   |       |                                       |       |



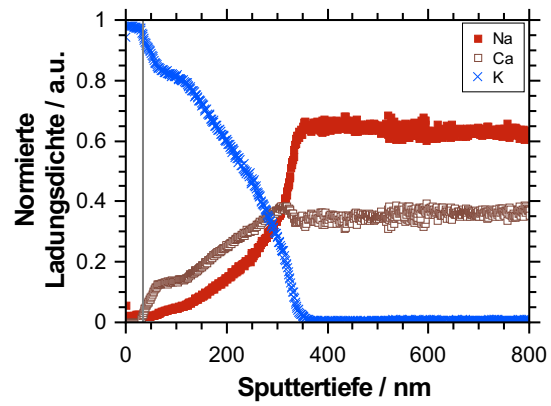
(a) Rohdaten Position A.



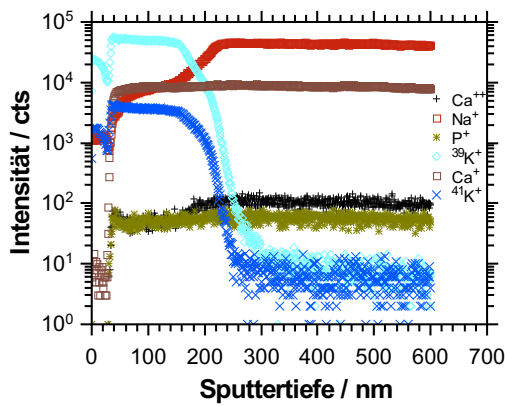
(b) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. A.



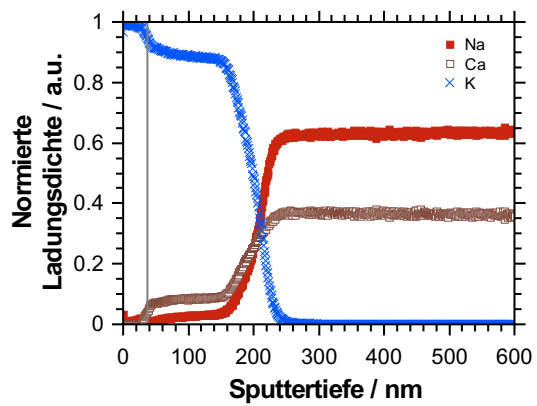
(c) Rohdaten Position B.



(d) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. B.

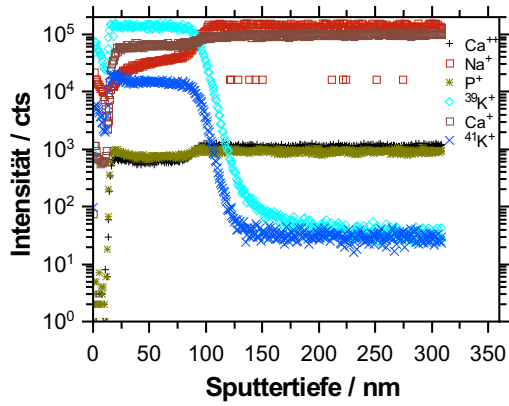


(e) Rohdaten Position E.

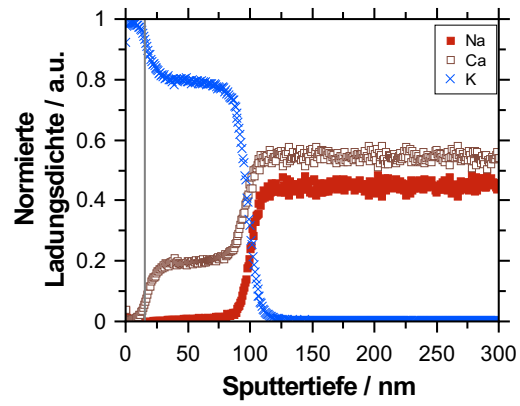


(f) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. E.

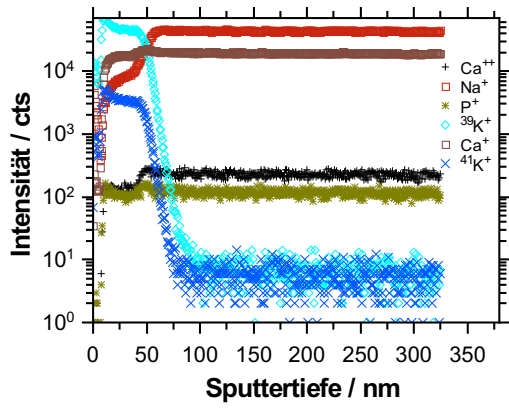
Abbildung D.1: Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement K@Ca<sub>20</sub>Na.



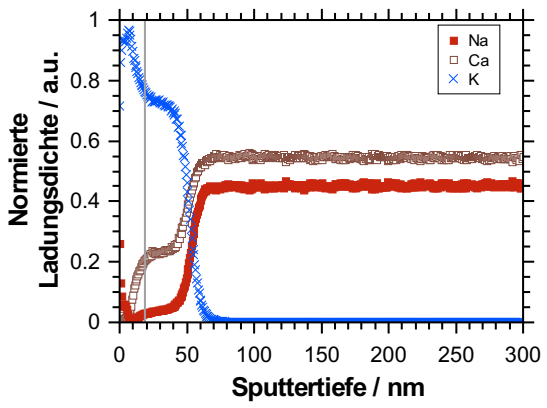
(a) Rohdaten Position E.



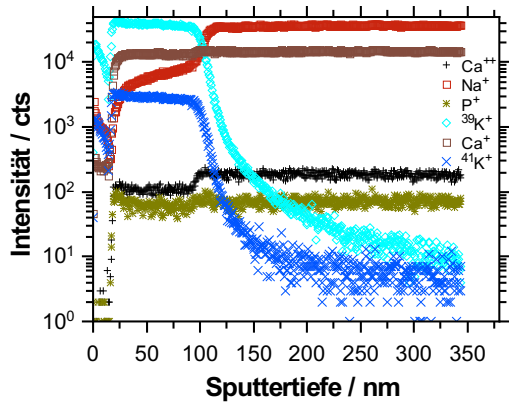
(b) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. E.



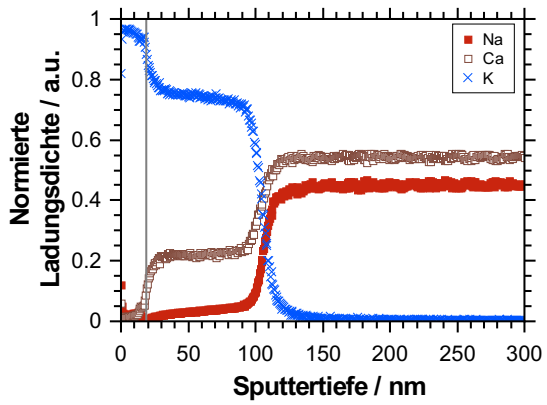
(c) Rohdaten Position N.



(d) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. N.

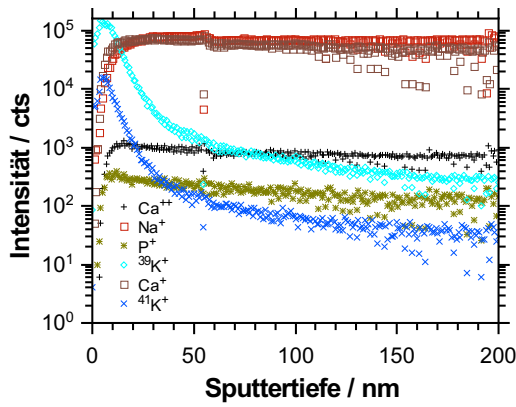


(e) Rohdaten Position O.

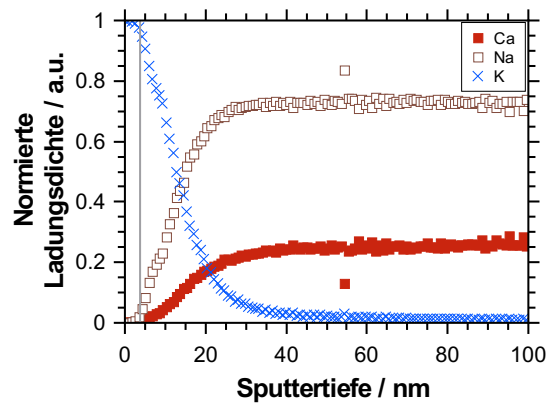


(f) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. O.

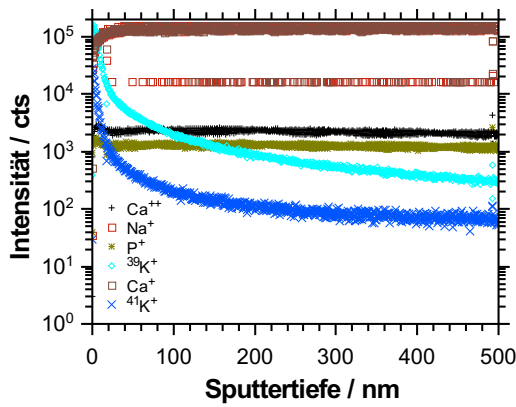
**Abbildung D.2:** Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement K@Ca30Na.



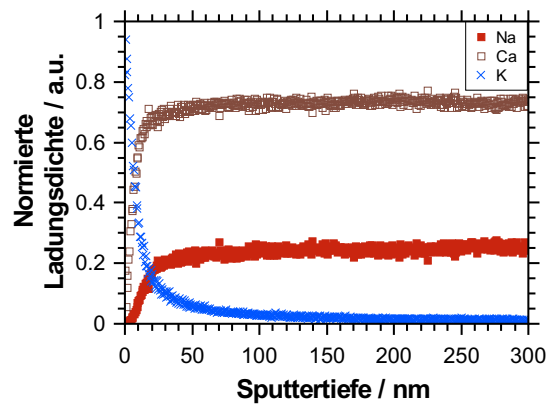
(a) Rohdaten Position A.



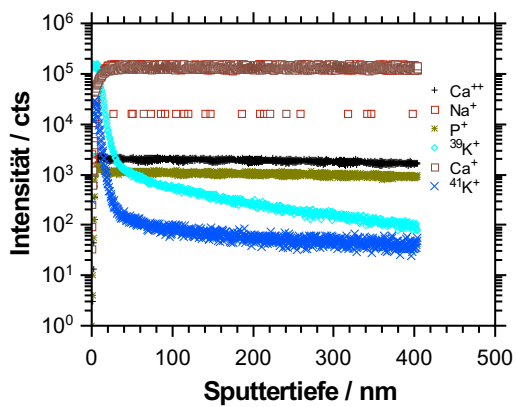
(b) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. A.



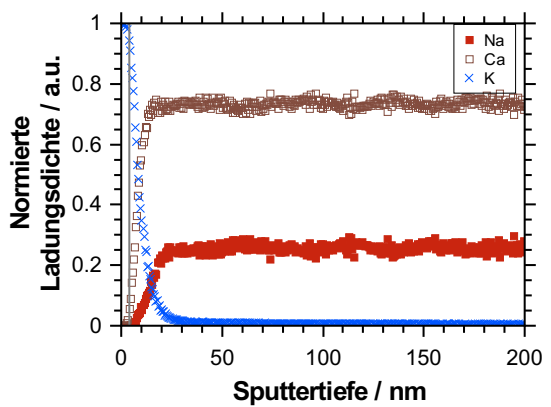
(c) Rohdaten Position D.



(d) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. D.

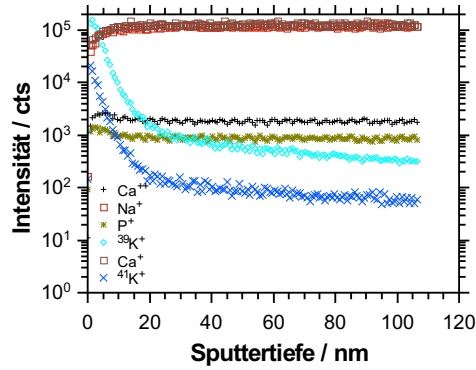


(e) Rohdaten Position E.

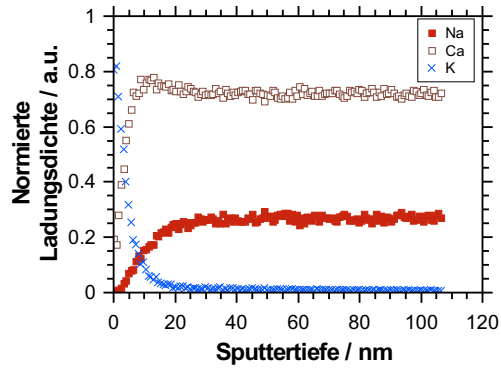


(f) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. E.

**Abbildung D.3:** Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement K@Ca40Na (Positionen A, D, E).

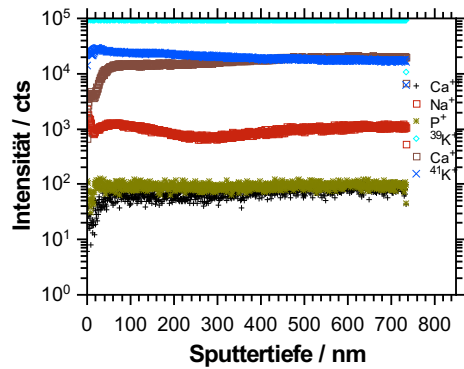


(a) Rohdaten Position F.

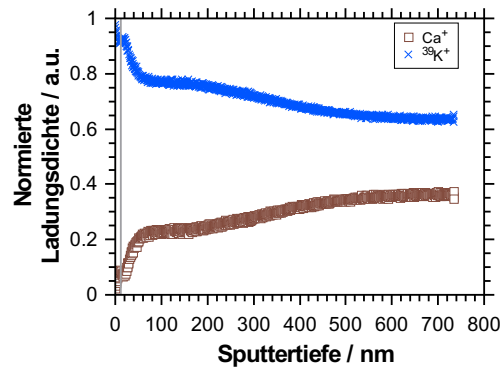


(b) Normiertes Konzentrationsprofil Pos. F.

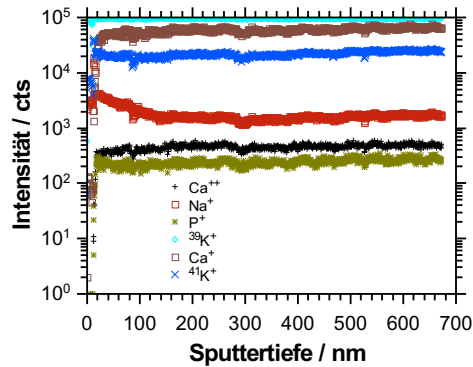
**Abbildung D.4:** Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardement K@Ca40Na (Positionen F).



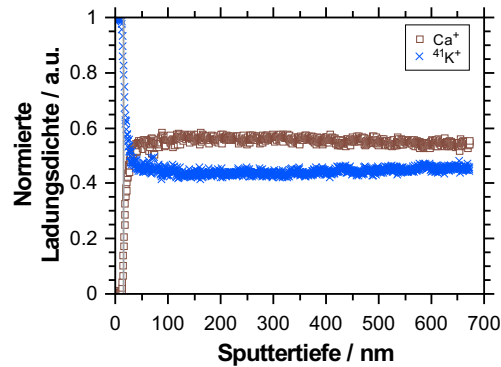
(a) Rohdaten Ca20K.



(b) Normiertes Konzentrationsprofil Ca20K.

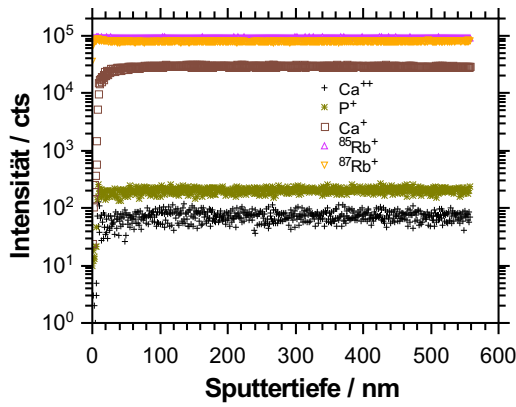


(c) Rohdaten Ca30K.

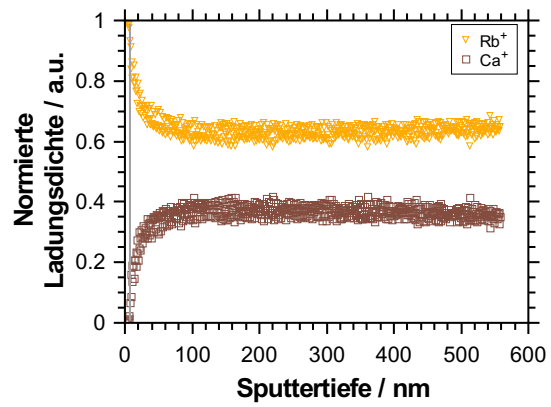


(d) Normiertes Konzentrationsprofil Ca30K.

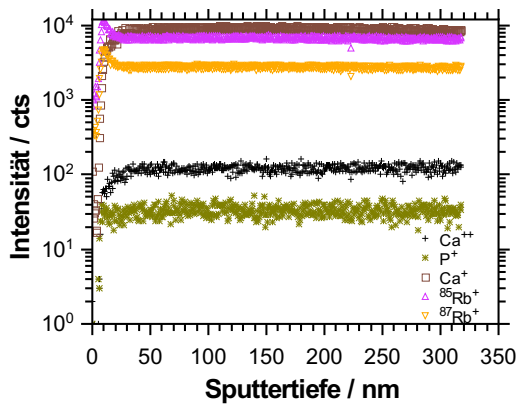
**Abbildung D.5:** Auswertung der ToF-SIMS-Daten für die Bombardements K@Ca20Na und K@Ca30K.



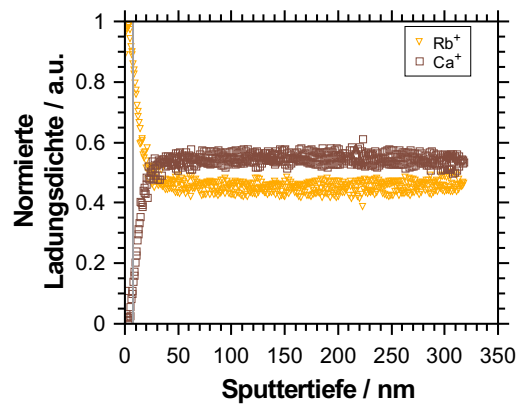
(a) Rohdaten Ca20Rb.



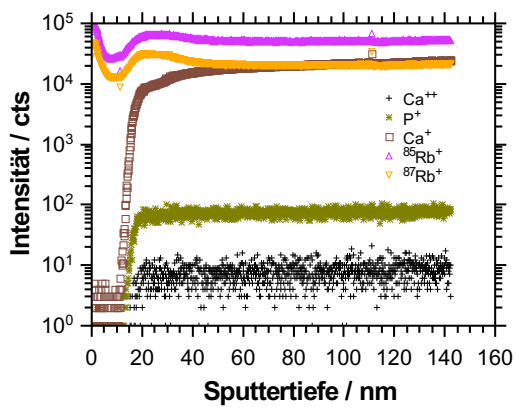
(b) Normiertes Konzentrationsprofil Ca20Rb.



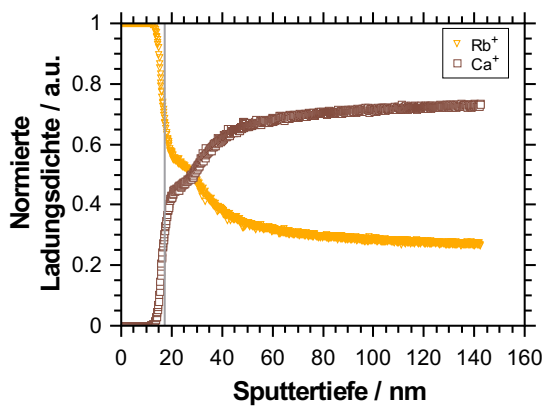
(c) Rohdaten Ca30Rb.



(d) Normiertes Konzentrationsprofil Ca30Rb.

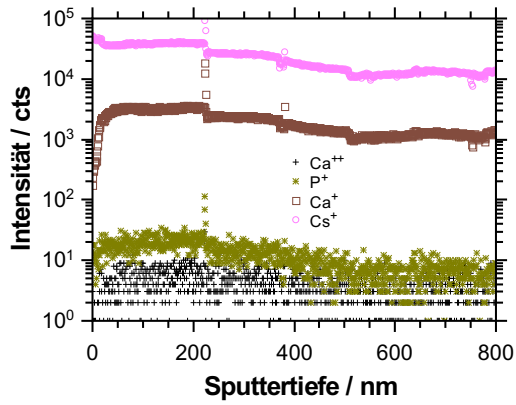


(e) Rohdaten Ca40Rb.

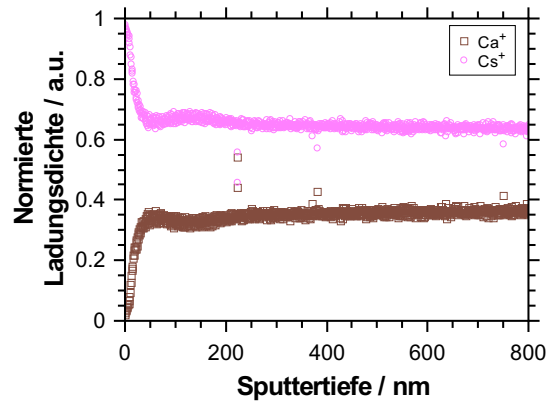


(f) Normiertes Konzentrationsprofil Ca40Rb.

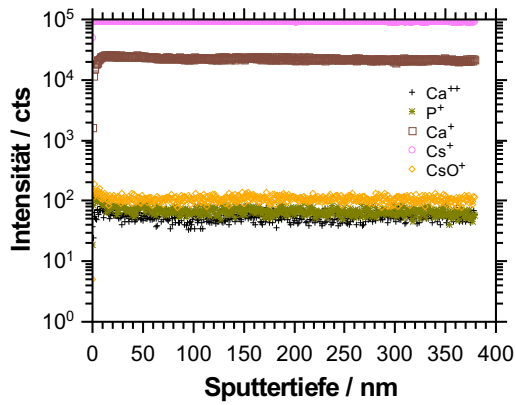
**Abbildung D.6:** Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardements Rb@Ca20Rb, Rb@Ca30Rb, Rb@Ca40Rb.



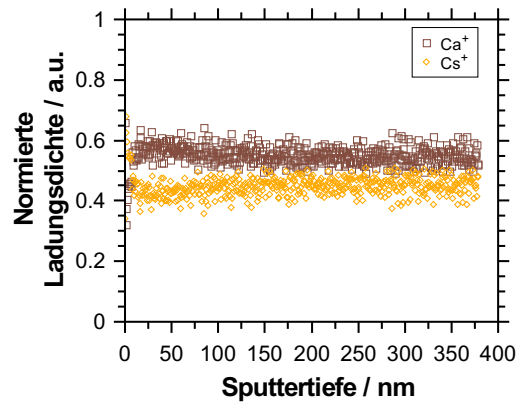
(a) Rohdaten Ca20Cs.



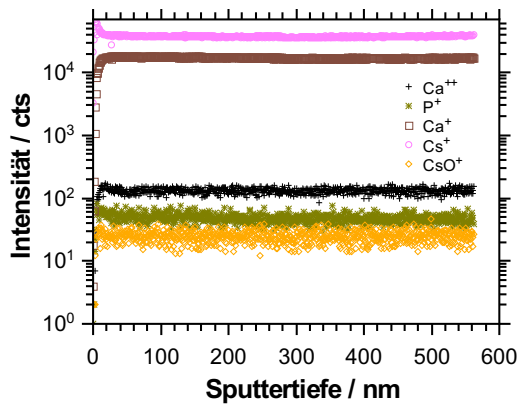
(b) Normiertes Konzentrationsprofil Ca20Cs.



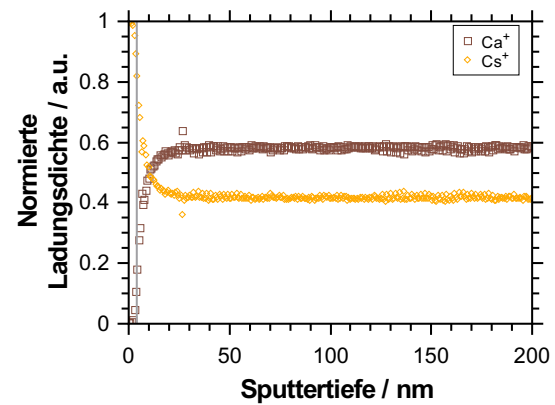
(c) Rohdaten Ca30Cs.



(d) Normiertes Konzentrationsprofil Ca30Cs.



(e) Rohdaten Ca40Cs.



(f) Normiertes Konzentrationsprofil Ca40Cs.

**Abbildung D.7:** Auswertung der ToF-SIMS-Daten für das Bombardements Cs@Ca20Cs, Cs@Ca30Cs, Cs@Ca40Cs.





# E D263T - Eigenschaften (Herstellerangaben) und Strom-Zeit-Charakteristik

## Mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften

**Tabelle E.1:** Auszug über die wichtigsten Eigenschaften des D263T-Glases [251].

|                                       |                                    |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| Dichte $\rho$                         | 2.51 g/cm <sup>3</sup>             |
| Glasübergangstemperatur $T_g$         | 557 °C                             |
| Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r$ | 6.7 (1 MHz)                        |
| Wechselstromwiderstand (50 Hz) R      | 1.6 · 10 <sup>8</sup> Ωcm (250 °C) |
|                                       | 3.5 · 10 <sup>6</sup> Ωcm (350 °C) |

Unter der Annahme, dass das verwendete Glas ein OHM'sches Verhalten zeigt, konnte aus den angegebenen Widerständen bei 250 °C und 350 °C der Widerstand bei 140 °C extrapoliert werden.

$$R(140^\circ\text{C}) = 9.54 \cdot 10^{10} \Omega\text{cm}$$

## Zusammensetzung

**Tabelle E.2:** Zusammensetzung des D263T-Glases [211].

| Verbindung                     | Gewichtsprozent / <i>wt.%</i> | Molprozent / <i>mol.%</i> |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 64.1                          | 69.81                     |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8.4                           | 7.90                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.2                           | 2.70                      |
| ZnO                            | 5.9                           | 4.74                      |
| TiO <sub>2</sub>               | 4                             | 3.28                      |
| Na <sub>2</sub> O              | 6.4                           | 6.76                      |
| K <sub>2</sub> O               | 6.9                           | 4.79                      |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.1                           | 0.02                      |

Aus der gegebenen Dichte  $\rho$  und der stöchiometrischen Zusammensetzung kann schließlich die Ionendichte  $\rho(M^+)$  mittels Gleichung 4.1 ermittelt werden. Für Natrium ergibt sich eine Ionendichte von  $n_{Na}^0 = 3.125 \cdot 10^{21} \text{ Ionen/cm}^3$  und für Kalium  $n_K^0 = 2.217 \cdot 10^{21} \text{ Ionen/cm}^3$ .

In Kapitel 4.1.2.1 wurde zunächst der Stromabfall im zeitlichen Verlauf des Bombardements Cs@D263 T nicht als Aufladekurve eines Kondensators interpretiert. Wird der Anstieg und Abfall des Rückseitenstromes nun im Bereich von 0 s bis 150 s (blaue Kurve, Abbildung 4.12) beobachtet, kann jedoch ein weiterer exponentieller Abfall des Rückseitenstromes beobachtet werden, welcher ebenfalls im Hinblick auf die kapazitiven Eigenschaften des Glases untersucht werden kann. Wie in [150] gezeigt, eignet sich der BIIT dazu, diese zu untersuchen, indem der normierte, gemessene Strom<sup>1</sup> exponentiell angepasst wird. Auf diese Weise wird die Zeitkonstante  $\tau$  erhalten. Mit Gleichung E.1

$$\tau = R \cdot C \quad (\text{E.1})$$

kann schließlich die Kapazität des Glases  $C$  ermittelt werden. Dabei wurde der Widerstand  $R$  des Glases anhand der Herstellerangaben ermittelt. Die Ergebnisse

<sup>1</sup>Die Normierung wird erreicht, indem der Quotient aus Rückseitenstrom und Blindstrom gebildet wird. Durch die Normierung werden Schaltprozesse und Kapazitäten der Probenhalterung und Messelektronik eliminiert [150]

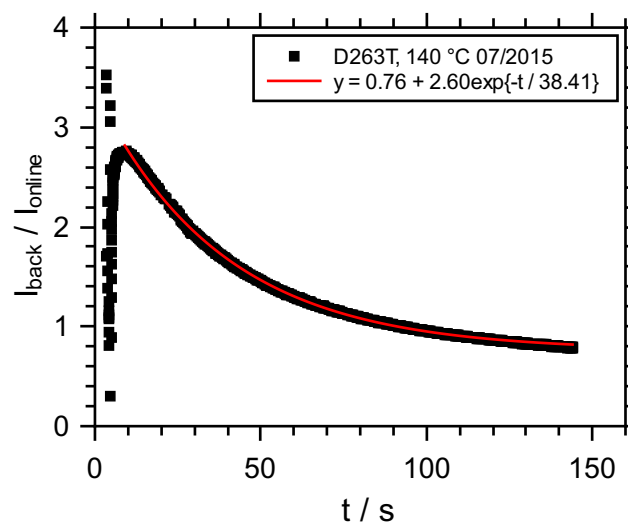
der exponentiellen Anpassung nach  $y_0 + a \cdot \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\}$  und der Widerstand des Glases bei 140 °C sind in Tabelle E.3 dargestellt.

**Tabelle E.3:** Exponentielle Anpassung an die Daten des Cäsium-Bombardements des D263 T-Glases nach siebenmonatiger Pause (Abbildung 4.12, blaue Kurve) und Widerstand bei 140 °C ermittelt nach Herstellerangabe.

| $y_0$    | $SD(y_0)$ | $a$      | $SD(a)$  | $\tau/s$ | $SD(\tau)$ | $R / \Omega$ |
|----------|-----------|----------|----------|----------|------------|--------------|
| 7.58E-01 | 7.40E-04  | 2.60E+00 | 1.57E-03 | 3.84E+01 | 5.09E-02   | 7.6E09*      |

\*Der spezifische Widerstand betrug  $9.54E10 \Omega \text{cm}$ , die Dicke  $d = 0.04 \text{ cm}$  und die bombardierte Fläche  $A = 0.50 \text{ cm}^2$ .

Der normierte Rückseitenstrom und die exponentielle Anpassung sind in Abbildung E.1 dargestellt.



**Abbildung E.1:** Normierter Rückseitenstrom (schwarze Quadrate) und exponentielle Anpassung (rote Linie) des Cäsium-Bombardements auf das D263T-Glas bei 140 °C (Güte der Anpassung:  $R^2 = 0.999$ ).

Wie in Abbildung E.1 zu sehen ist, wurde die Zeitkonstante  $\tau$  mit 38.41 s bestimmt. Bei einer angelegten Repellerspannung von 50 V und einem gemessenen Strom von 3.5 nA ergibt sich ein Widerstand von  $R = 1.43 \cdot 10^{10} \Omega$ . Durch Einsetzen von  $\tau$  und  $R$  in Gleichung E.1 und Umstellen nach  $C$  wird eine Kapazität von 2.7 nF

erhalten. Mit Hilfe der Herstellerangaben und Gleichung E.2 kann ebenfalls die Kapazität ermittelt werden,

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}, \quad (\text{E.2})$$

wobei  $\epsilon_0$  die Vakuumpermittivität und  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätskonstante des Glases darstellt. Die Kapazität, welche ausschließlich durch Herstellerangaben und Naturkonstanten ermittelt wurde, beträgt 7.45 pF. Somit ist der in dieser Arbeit bestimmte Wert von 2.7 nF um drei Größenordnungen größer als die Herstellerangabe.

Die Gründe hierfür sind vielfältig. Zunächst wurde durch das Bombardement mit Cäsium über einen Zeitraum von 184 Stunden das Material und voraussichtlich auch dessen Eigenschaften und mithin auch die kapazitiven Eigenschaften des Glases verändert. Im Widerstand äußert sich das dadurch, dass sich dieser von  $R = 7.6 \cdot 10^9 \Omega$  auf  $R = 1.4 \cdot 10^{10} \Omega$  fast verdoppelt. Zudem ist wahrscheinlich, dass eine Kapazität einer Grenzschicht beobachtet wird. Die Dicke einer Grenzschicht ist um ein vielfaches geringer als die Dicke der gemessenen Glasprobe, sodass nach Gleichung E.1 deren Kapazität deutlich größer ist. Des Weiteren wurde in einem Experiment gezeigt, dass die Messwerte sehr stark streuen können und eine Reproduktion eventuell stark vom verwendeten Probenhalter abhängt [150]. Der Probenhalter scheint also die gemessene Kapazität des Glases zu beeinflussen. Um genauere Aussagen über die Messwerte treffen zu können, um damit eine verlässliche Aussage über die Kapazität eines Glases zu erhalten, sind weitere Messungen an Gläsern und eventuelle Optimierungen am Probenhalter nötig.

# Literaturverzeichnis

- [1] ed. M. Paulescu, E. Paulescu, P. Gravila, and V. Badescu, *Weather Modeling and Forecasting of PV Systems Operation*, Green Energy and Technology, Springer London, London, 2013.
- [2] C. A. Gueymard, *Solar Energy*, 2004, **76**(4), 423–453.
- [3] C. Buchal, *Energie: Natur, Mensch, Technik, Umwelt, Klima, Zukunft*, MIC Agentur & Verlag, Köln, 3 ed., 2011.
- [4] P. M. Cox, R. A. Betts, C. D. Jones, and Spall, Steven A., Totterdell, Ian J., *Nature*, 2000, **408**, 184–187.
- [5] United Nations Framework Convention on Climate Change, Adoption of the Paris Agreement, 12.12.2015.
- [6] Beschlüsse: Kabinett Merkel II, Der Weg zur Energie der Zukunft: sicher, bezahlbar und umweltfreundlich, 06.06.2011.
- [7] Vattenfall GmbH, Pressemitteilung: 2 MW-Stromspeicher soll Regelenergie erbringen, 26.11.2014.
- [8] Robert Bosch GmbH, Pressemitteilung: Megawatt-Projekt nahe der Nordsee - Stromspeicher Braderup in Betrieb - Hybridbatterie für flexibles Windstrom-Management, 11.07.2014.
- [9] Wemag AG, Pressemitteilung: Younicos und WEMAG bauen größten europäischen Batteriespeicher, 29.04.2013.
- [10] Wemag AG, Pressemitteilung: Europas erstes kommerzielles Batteriekraftwerk in Schwerin eröffnet, 16.09.2014.
- [11] B. Scrosati and J. Garche, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(9), 2419–2430.

- [12] D. H. Doughty in *Handbook of Battery Materials*, ed. C. Daniel and J. O. Besenhard, Electrochemical technologies for energy storage and conversion; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011; pp. 905–938.
- [13] P. Knauth, *Solid State Ionics*, 2009, **180**(14-16), 911–916.
- [14] A. Hooper and B. C. Tofield, *Journal of Power Sources*, 1984, **11**(1-2), 33–41.
- [15] Z. Ogumi, Y. Uchimoto, and Z.-i. Takehara, *Journal of The Electrochemical Society*, 1988, **135**(10), 2649–2650.
- [16] K. Takada, *Acta Materialia*, 2013, **61**(3), 759–770.
- [17] T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama, and K. Kawamoto, *Journal of Power Sources*, 2013, **233**, 231–235.
- [18] B. Roling in *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, ed. S. Baranovski, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, 2006; pp. 379–402.
- [19] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, and D. L. Sidebottom, *Reports on Progress in Physics*, 2009, **72**(4), 046501.
- [20] J. C. Dyre, *Journal of Applied Physics*, 1988, **64**, 2456–2468.
- [21] K. Funke, *Progress in Solid State Chemistry*, 1993, **22**, 111–195.
- [22] A. Bunde, M. D. Ingram, and P. Maass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **172-174**, 1222–1236.
- [23] S. D. Baranovskii and H. Cordes, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **111**, 7546–7557.
- [24] J. C. Dyre and T. B. Schröder, Arxiv.org reference: cond-mat/0407083, 2004.
- [25] S. H. Jensen, C. Graves, M. Mogensen, C. Wendel, R. Braun, G. Hughes, Z. Gao, and S. A. Barnett, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**(8), 2471–2479.
- [26] H. Yokokawa in *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, ed. T. Ishihara, Vol. 1 of *Fuel cells and hydrogen energy*; Springer, Dordrecht and New York, 2009; pp. 17–44.

- [27] R. M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 17–28.
- [28] M. Rajasekhar, P. Matheswaran, and A. Subramania, *Journal of Environmental Nanotechnology*, 2015, **4**(3), 51–54.
- [29] A. Temagoult and K. Oulmi, *Journal of Environmental Science and Engineering*, 2012, **B1**, 187–193.
- [30] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, and L. J. Gauckler, *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 2009, **140**(9), 985–999.
- [31] A. Chroneos, R. V. Vovk, I. L. Goulatis, and L. I. Goulatis, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **494**(1-2), 190–195.
- [32] A. Jun, J. Kim, J. Shin, and G. Kim, *ChemElectroChem*, 2016, **3**(4), 511–530.
- [33] J. A. Kilner, A. Berenov, and J. Rossiny in *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, ed. T. Ishihara, Vol. 1 of *Fuel cells and hydrogen energy*; Springer, Dordrecht and New York, 2009; pp. 95–116.
- [34] Thomson Reuters, Journal Citation Report, <http://apps.webofknowledge.com>, 12.05.2016.
- [35] W. Vogel, *Glaschemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 3. völlig überarb. und aktualisierte auflage ed., 1992.
- [36] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1965.
- [37] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Vol. 155 of *Solid-State Sciences*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2007.
- [38] ed. P. Heitjans and J. Kärger, *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [39] C. Tubandt and E. Lorenz, *Zeitschrift für Physikalische Chemie - Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, 1914, **87**, 513–542.
- [40] E. Axinte, *Materials & Design*, 2011, **32**(4), 1717–1732.

- [41] H. H. Dunken in *Treatise on Materials Science and Technology*, ed. M. Tomozawa and R. H. Doremus, Vol. 22 of *Glass III*; ACADEMIC PRESS INC., New York and London, 1982; pp. 1–74.
- [42] B. M. Novak, *Advanced Materials*, 1993, **5**(6), 422–433.
- [43] W. H. Zachariasen, *Journal of the American Ceramic Society*, 1932, **54**, 3941–3951.
- [44] A. Dietzel, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1942, **48**(9-23).
- [45] J. B. Clark, J. W. Hastie, L. Kihlborg, R. Metselaar, and M. M. Thackeray, *Pure & Applied Chemistry*, 1994, **66**(3), 577–594.
- [46] J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2013, pp. 1095–1098.
- [47] U. B. Chanshetti, V. A. Shelke, S. M. Jadhav, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, A. G. Shankarwar, V. Sudarsan, and M. S. Jogad, *Facta universitatis - series: Physics, Chemistry and Technology*, 2011, **9**(1), 29–36.
- [48] D. E. Day, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976, **21**, 343–372.
- [49] Á. W. Imre, S. V. Divinski, S. Voss, F. Berkemeier, and H. Mehrer, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352**(8), 783–788.
- [50] J. C. Knowles, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**, 2395–2401.
- [51] A. G. Dias, J. Skakle, I. R. Gibson, M. A. Lopes, and J. D. Santos, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**(10-11), 810–817.
- [52] S. Kumar, P. Vinatier, A. Levasseur, and K. J. Rao, *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, **177**(4-5), 1723–1737.
- [53] B. C. Sales and L. A. Boatner, *Science*, 1984, **226**(4670), 45–48.
- [54] R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **236&264**, 1–28.
- [55] A. V. Gayathri Devi, V. Rajendran, and N. Rajendran, *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **124**, 312–318.



- [56] L. L. Hench, D. E. Day, W. Höland, and V. M. Rheinberger, *International Journal of Applied Glass Science*, 2010, **1**(1), 104–117.
- [57] J. C. Knowles, K. Franks, and I. Abrahams, *Biomaterials*, 2001, **22**, 3091–3096.
- [58] N. J. Lakhkar, J.-H. Park, N. J. Mordan, V. Salih, I. B. Wall, H.-W. Kim, S. P. King, J. V. Hanna, R. A. Martin, O. Addison, J. F. W. Mosselmans, and J. C. Knowles, *Acta Biomaterialia*, 2012, **8**(11), 4181–4190.
- [59] E. A. Abou Neel, D. M. Pickup, S. P. Valappil, R. J. Newport, and J. C. Knowles, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**, 690–701.
- [60] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1976, **20**, 193–224.
- [61] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Studienbücher Chemie, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 6., aktualisierte Aufl. ed., 2008.
- [62] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, and I. D. Brown, *Acta Crystallographica*, 1995, **B51**, 942–951.
- [63] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *Materials Research Innovations*, 2000, **4**(1), 3–26.
- [64] T. Ishihara in *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, ed. T. Ishihara, Vol. 1 of *Fuel cells and hydrogen energy*; Springer, Dordrecht and New York, 2009; pp. 1–16.
- [65] R. S. Sanchez, M. S. de la Fuente, I. Suarez, G. Muñoz-Matutano, J. P. Martinez-Pastor, and I. Mora-Sero, *Science Advances*, 2016, **2**(e1501104), 1–7.
- [66] G. Hodes, *Science*, 2013, **342**(6156), 317–318.
- [67] ed. N. Orlovskaya and N. Browning, *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems*, Springer, Dordrecht and New York, 2004.
- [68] ed. T. Ishihara, *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, Vol. 1 of *Fuel cells and hydrogen energy*, Springer, Dordrecht and New York, 2009.
- [69] M. C. Brant and L. Dessemond, *Solid State Ionics*, 2000, **138**(1-2), 1–17.
- [70] S. P. Jiang, *Journal of Materials Science*, 2008, **43**(21), 6799–6833.

- [71] S. W. Tao and J. T. S. Irvine in *Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems*, ed. N. Orlovskaya and N. Browning; Springer, Dordrecht and New York, 2004; pp. 87–97.
- [72] T. Kawada in *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, ed. T. Ishihara, Vol. 1 of *Fuel cells and hydrogen energy*; Springer, Dordrecht and New York, 2009; pp. 147–166.
- [73] T. Holstein, *Annals of Physics*, 2000, **281**(1-2), 725–773.
- [74] J. Schnakenberg, *Zeitschrift für Physik*, 1966, **190**, 209–225.
- [75] K. Toda, Y. Kameo, S. Kurita, and M. Sato, *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, **234**(1), 19–25.
- [76] Y. J. Shan, Chen, Liquan, Inaguma, Yoshiyuki, Shikano, Masahiro, M. Itoh, and T. Nakamura, *Solid State Ionics*, 1994, **70/71**, 429–433.
- [77] H. Iwahara in *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*, ed. T. Ishihara, Vol. 1 of *Fuel cells and hydrogen energy*; Springer, Dordrecht and New York, 2009; pp. 45–64.
- [78] R.-Z. Yin and C. H. Yo, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(2), 660–668.
- [79] M. J. Koponen, M. Suvanto, K. Kallinen, T.-J. Kinnunen, M. Härkönen, and T. A. Pakkanen, *Solid State Sciences*, 2006, **8**(5), 450–456.
- [80] A. S. Verma and V. K. Jindal, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **485**(1-2), 514–518.
- [81] B. Dabrowski, S. Kolesnik, A. Baszczuk, O. Chmaissem, T. Maxwell, and J. Mais, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, **178**(3), 629–637.
- [82] S. Quézel-Ambrunaz, *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie* (72,1949-100,1977)), 1968, **91**, 339–343.
- [83] D. Sánchez, J. A. Alonso, and M. J. Martínez-Lope, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, **23**, 4422–4425.
- [84] V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, M. A. Korotin, and K. Terakura, *Physical Review B*, 1997, **55**, 15494.

- [85] R. Sopracase, G. Gruener, C. Autret - Lambert, V. Ta Phuoc, V. Brizé, and J. C. Soret, *Europhysics Letters*, 2006, pp. arXiv:cond-mat/0609451 [cond-mat.str-el].
- [86] C. Shivakumara, M. S. Hegde, T. Srinivasa, N. Y. Vasanthacharya, G. N. Subbanna, and N. P. Lalla, *Journal of Materials Chemistry*, 2001, **11**(10), 2572–2579.
- [87] Z. Jiráček, J. Heitjmanek, K. Knížek, and R. Sonntag, *Journal of Solid State Chemistry*, 1997, **132**(6), 98–106.
- [88] J. Hemberger, M. Brando, R. Wehn, V. Y. Ivanov, A. A. Mukhin, A. M. Balbashov, and A. Loidl, *Physical Review B*, 2004, **69**(6).
- [89] C. Zener, *Physical Review*, 1951, **82**(2), 403–405.
- [90] L. Martín-Carrón and A. de Andrés, *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, **323-324**, 417–421.
- [91] T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, and Y. Takita, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**(5), 1519–1524.
- [92] Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, and G. Li, *Sensors*, 2008, **8**(4), 2043–2081.
- [93] D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New Vork, 8 ed., 2014.
- [94] H. Reinecke and C. Müller in *Sensortechnik*, ed. H.-R. Tränkler and L. M. Reindl; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014; pp. 193–309.
- [95] H. Mehrer, *Diffusion Foundations*, 2016, **6**, 59–106.
- [96] P. B. Balbuena In ed. D. C. Meyer and T. Leisegang, *Review on Electrochemical Storage Materials and Technology: Proceedings of the 1st International Freiberg Conference on Electrochemical Storage Materials*, Vol. 1597 of AIP Conference Proceedings, pp. 82–97. AIP Publishing LLC, 2014.
- [97] A. Einstein, *Annalen der Physik*, 1905, **322**(8), 549–560.
- [98] M. von Smoluchowski, *Annalen der Physik*, 1906, **326**(14), 756–780.

- [99] M. C. Tringides and M. Hupalo in *Diffusion in Condensed Matter*, ed. P. Heitjans and J. Kärger; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2005; pp. 287–335.
- [100] L. G. Harrison, *Transactions of the Faraday Society*, 1961, **57**, 1191–1199.
- [101] J. C. Fisher, *Journal of Applied Physics*, 1951, **22**(1), 74.
- [102] R. Whipple, *Philosophical Magazine*, 1954, **45**(371), 1225–1236.
- [103] R. A. de Souza and M. Martin, *MRS Bulletin*, 2009, **34**(12), 907–914.
- [104] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 4 ed., 2014.
- [105] J. Frenkel, *Zeitschrift für Physik*, 1926, **35**, 652–669.
- [106] W. Schottky, *Zeitschrift für Physikalische Chemie B*, 1935, **29**(5), 335–355.
- [107] B. Roling, *Physics and Chemistry of Glasses*, 1999, **41**(4), 216–219.
- [108] O. L. Anderson and D. A. Stuart, *Journal of the American Ceramic Society*, 1954, **37**(12), 573–580.
- [109] K. Xu, *Journal of Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11503–11618.
- [110] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(22), 6332–6341.
- [111] S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**(20), 3859–3867.
- [112] L. Bodenes, A. Darwiche, L. Monconduit, and H. Martinez, *Journal of Power Sources*, 2015, **273**, 14–24.
- [113] H. Wang, C. Ma, M. Chi, and C. Liang, *Advanced Materials Interfaces*, 2015, **2**(17), 1500268 1–6.
- [114] A. Unemoto, T. Ikeshoji, S. Yasaku, M. Matsuo, V. Stavila, T. J. Udovic, and S.-i. Orimo, *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(15), 5407–5416.
- [115] T. Yamada, S. Ito, R. Omoda, T. Watanabe, Aihara, Yuichi, Agostini, Marco,

- U. Ulissi, J. Hassoun, and B. Scrosati, *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162**(4), A646 – A651.
- [116] E. Peled, *Journal of The Electrochemical Society*, 1979, **126**(12), 2047–2051.
- [117] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chemical reviews*, 2014, **114**(23), 11636–11682.
- [118] K. Edström, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(2-3), 397–403.
- [119] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström, *Electrochimica Acta*, 2013, **97**, 23–32.
- [120] M. Schäfer and K.-M. Weitzel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 20112–20122.
- [121] M. Schäfer, K. Lange, K. N. Rohmann, A. Schlemmer, B. Roling, and K.-M. Weitzel, *Proceedings 2010 IEEE ICSD*, 2010, pp. 655–658.
- [122] K.-M. Weitzel, *Diffusion Foundations*, 2016, **6**, 107–143.
- [123] P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling, and K.-M. Weitzel, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 20123–20128.
- [124] P. V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *14th International Symposium on Electrets (ISE)*, 2011, pp. 37–38.
- [125] L. Rossrucker, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, and K.-M. Weitzel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2012, **226**, 341–353.
- [126] S. Schulze, J. Zakel, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *IEEE-TDEI*, 2012, **19**, 1167–1174.
- [127] S. Carregal-Romero, P. Rinklin, S. Schulze, M. Schäfer, A. Ott, D. Hühn, X. Yu, B. Wolfrum, K.-M. Weitzel, and W. J. Parak, *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, **34**, 1820.
- [128] V. Wesp, M. Hermann, M. Schäfer, J. Hühn, W. J. Parak, and K.-M. Weitzel, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 2016, **18**(6), 4345–4351.

- [129] D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P. V. Menezes, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2014, **228**(4-5).
- [130] J. Zakel, P. V. Menezes, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Solid State Ionics*, 2013, **242**, 20–25.
- [131] A. Hein, Unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Dissertation, 2016.
- [132] F. Guthrie, *Magnetism and electricity*, William Collins, Sons, & Company, London and Glasgow, 1876.
- [133] J. J. Thomson, *Philosophical Magazine*, 1899, **48**(295), 547–567.
- [134] O. W. Richardson *Thermionic phenomena and the laws which govern them* Nobel lecture, Sweden, 1928.
- [135] S. Dushman, *Physical Review*, 1923, **21**, 623–636.
- [136] O. W. Richardson and A. F. A. Young, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1925, **107**, 377–410.
- [137] J. P. Blewett and E. J. Jones, *Physical Review*, 1936, **50**, 464–468.
- [138] J. L. Hundley, *Physical Review*, 1927, **30**, 864–870.
- [139] K. T. Bainbridge, *Journal of the Franklin Institute*, 1931, **212**, 317–339.
- [140] S. Schuld, Unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Dissertation, 2016.
- [141] W. Nernst, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1888, **2**(9), 613–637.
- [142] W. Nernst, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1889, **4**(2), 129–181.
- [143] M. Planck, *Annalen der Physik und Chemie*, 1890, **39**(2), 161–186.
- [144] M. Planck, *Annalen der Physik und Chemie*, 1890, **40**(8), 561–576.
- [145] I. Rubinstein, *Electro-Diffusion of Ions*, Society for Industrial Mathematics, Philadelphia, 1990.
- [146] Pfeiffer Vacuum GmbH, Vacuum Technology Know How, 11.02.2016.
- [147] P. V. Menezes *Bombardment Induced Ion Transport Through Solid Electrolytes* Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2014.

- [148] D. Budina, Unveröffentlichte Ergebnisse im Rahmen der Dissertation, 2016.
- [149] J. Martin *Bombardement Induzierter Ionentransport: Eine Untersuchung von alkaliionenleitenden Phosphatgläsern* Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2013.
- [150] L. Rossrucker *Temperaturabhängigkeit des Kaliumionentransports durch ionenleitende Gläser* Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2011.
- [151] F. Kollmer, W. Paul, M. Krehl, and E. Niehuis, *Surface and Interface Analysis*, 2013, **45**(1), 312–314.
- [152] M. Kubicek, G. Holzlechner, A. K. Opitz, S. Larisegger, H. Hutter, and J. Fleig, *Applied Surface Science*, 2014, **289**(100), 407–416.
- [153] K. Iltgen, C. Bendel, A. Benninghoven, and E. Niehuis, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1997, **15**(3), 460.
- [154] J. C. Vickerman in *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, ed. J. C. Vickerman and D. Briggs; IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Charlton, Chichester, Manchester, West Sussex, 2001; pp. 1–40.
- [155] A. Benninghoven in *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, ed. J. C. Vickerman and D. Briggs; IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Charlton, Chichester, Manchester, West Sussex, 2001; pp. 41–74.
- [156] J. J. Thomson, *Philosophical Magazine Series 6*, 1910, **20**(118), 752–767.
- [157] J. J. Thomson, *Philosophical Magazine Series 6*, 1911, **21**(122), 225–249.
- [158] J. J. Thomson, *Proceedings of the Royal Society of London, (A)*, 1913, **89**, 1–20.
- [159] R. F. K. Herzog and F. P. Viehböck, *Physical Review*, 1949, **76**, 855–856.
- [160] R. A. de Souza and M. Martin, *BUNSEN-MAGAZIN*, 2006, **8**(5), 109–120.
- [161] V. Wesp *Untersuchungen zum strukturkorrelierten Ionentransportmittels BI-IT und ToF-SIMS durch ultradünne Polymerfilme* Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2015.
- [162] H. M. Urbassek in *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, ed. J. C.

- Vickerman and D. Briggs; IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Charlton, Chichester, Manchester, West Sussex, 2001; pp. 139–160.
- [163] A. Benninghoven, *Surface Science*, 1975, **53**, 596–625.
- [164] J. K. Norskov and B. I. Lundqvist, *Physical Review B*, 1979, **19**(11), 5661–5665.
- [165] R. Zimmermann, *Anwendung isomerenselektiver Lasermassenspektrometrie (LAMS) in der Analytik: Entwicklung einer Gaschromatographie-LAMS Kopplung sowie spektroskopische Untersuchung zur on-line Emissionsüberwachung technischer Verbrennungsanlagen*, Vol. 1 of *Laserspektroskopie und Lasermassenspektrometrie*, Herbert Utz Verlag Wissenschaft, München, 1996.
- [166] M. Falk *Aufklärung der Oberflächenfilmbildung auf  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Kathoden in flüssigen carbonatbasierten Elektrolyten mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie* Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen, 2014.
- [167] F. Güthe *Aufbau eines Reflektronmassenspektrometers zur Untersuchung von Ionenreaktionen am Beispiel der Fluorethene* Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, 1997.
- [168] D. Touboul, F. Kollmer, E. Niehuis, A. Brunelle, and O. Laprévotte, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2005, **16**(10), 1608–1618.
- [169] L. W. Swanson, *Applied Surface Science*, 1994, **76-77**, 80–88.
- [170] R. N. S. Sodhi, *The Analyst*, 2004, **129**(6), 483–487.
- [171] R. G. Forbes, *Applied Surface Science*, 1995, **87/88**, 1–11.
- [172] D. Taylor and C. M. B. Henderson, *American Mineralogist*, 1968, **53**, 1476–1489.
- [173] M. Wortmann *Aufbau und Inbetriebnahme eines hochauflösenden Massenspektrometers zur Analyse von Flüssigmetall-Ionenquellen* Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 2014.
- [174] W. Thiel and P. Sjövall in *Principles and Practice of Analytical Techniques in Geosciences*, ed. K. Grice; Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015; pp. 122–170.



- [175] E. Niehuis and T. Grehl in *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, ed. J. C. Vickerman and D. Briggs; IM Publications and SurfaceSpectra Limited, Charlton, Chichester, Manchester, West Sussex, 2001; pp. 753–778.
- [176] Z. Wang, K. Jin, Y. Zhang, F. Wang, and Z. Zhu, *Surface and Interface Analysis*, 2014, **46**(S1), 257–260.
- [177] D. Rost *TOF-SIMS analyses of interplanetary dust particles* Dissertation, Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, 2000.
- [178] K. Wittmaack, *Applied Surface Science*, 2003, **203-204**, 20–26.
- [179] G. H. Morrison, K. L. Cheng, and M. Grasserbauer, *Pure & Applied Chemistry*, 1979, **51**, 2243–2250.
- [180] Y. Gao, Y. Marie, F. Saldi, and H.-N. Migeon, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, **143**, 11–18.
- [181] J. M. Eiler, C. Graham, and J. W. Valley, *Chemical Geology*, 1997, **138**, 221–244.
- [182] G. Othmane, S. Hull, M. Fayek, O. Rouxel, M. Lahd Geagea, and T. K. Kyser, *Chemical Geology*, 2015, **395**, 41–49.
- [183] D. J. Graham and D. G. Castner, *Biointerphases*, 2012, **7**(1-4), 49.
- [184] A. M. Belu, D. J. Graham, and D. G. Castner, *Biomaterials*, 2003, **24**(21), 3635–3653.
- [185] S. Mehrwald *Ionentransport in gemischt-alkaliionenleitendem Borosilikatglas: Verdrängungsprofile und Zwischenphasenbildung* Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2015.
- [186] J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, C. Jooss, and K.-M. Weitzel, *Electrochimica Acta*, 2016, **191**, 616–623.
- [187] H. B. Lu, C. T. Campbell, D. J. Graham, and B. D. Ratner, *Analytical Chemistry*, 2000, **72**(13), 2886–2894.
- [188] D. J. Graham, M. S. Wagner, and D. G. Castner, *Applied Surface Science*, 2006, **252**(19), 6860–6868.

- [189] A. Frick and S. Claudia, *DSC-Prüfung in der Anwendung*, Carl Hanser Verlag München Wien, 2006.
- [190] C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder, and J. Tucker, *The Journal of Physical Chemistry*, 1974, **78**(26), 2673–2677.
- [191] J. Zakel *Tiefenprofiluntersuchungen an ionenleitenden Gläsern mittels Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS)* Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2014.
- [192] J. Martin, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **430**, 73–78.
- [193] ed. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL., 84 ed., 2003-2004.
- [194] M. Neyret, M. Lenoir, A. Grandjean, N. Massoni, B. Penelon, and M. Malki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **410**, 74–81.
- [195] H. L. Tuller, D. P. Button, and D. R. Uhlmann, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, **40**, 93–118.
- [196] D. P. Button, R. P. Tandon, H. L. Tuller, and D. R. Uhlmann, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, **42**, 297–306.
- [197] D. Ravaine, J. P. Diard, and J. L. Souquet, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II*, 1975, **71**, 1935–1941.
- [198] R. F. Bartholomew, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1973, **12**, 321–332.
- [199] F. V. Natrup, H. Bracht, S. Murugavel, and B. Roling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, **7**(11), 2279.
- [200] A. Pradel and M. Ribes, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **172-174**, 1315–1323.
- [201] S. W. Martin and C. A. Angell, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, **83**, 185–207.
- [202] W. Yao and S. W. Martin, *Solid State Ionics*, 2008, **178**(33-34), 1777–1784.

- [203] J.-L. Souquet, M. L. F. Nascimento, and A. C. M. Rodrigues, *The Journal of chemical physics*, 2010, **132**(3), 034704.
- [204] B. Roling and M. D. Ingram, *Solid State Ionics*, 1998, **105**, 47–53.
- [205] P. F. Green, D. Sidebottom, and R. K. Brow, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, **172-174**, 1353–1362.
- [206] T. Sakai and Eguchi, Masanori, Takizawa, Kazutaka, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, **185**, 159–162.
- [207] G. H. Frischat and H. J. Oel, *Glastechnische Berichte*, 1966, **39**, 524.
- [208] F. Natrup, H. Bracht, C. Martiny, S. Murugavel, and B. Roling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**(14), 3225–3231.
- [209] R. Kirchheim, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, **328**(1-3), 157–163.
- [210] A. Mager, P. V. Menezes, J. Zakel, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, Competing  $K^+$ - and  $Ca^{2+}$ -ion transport in Calcium-Potassium-Phosphate-Glasses, Eingereicht, Juli 2016.
- [211] E. Thiénot, F. Domingo, E. Cambril, and C. Gosse, *Microelectronic Engineering*, 2006, **83**(4-9), 1155–1158.
- [212] A. Hein *Erzeugung und quantitative Bestimmung von Konzentrationsprofilen in Festkörperelektrolyten Untersuchungen zu Kalium-Diffusionsprofilen und Kaliumionenleitfähigkeit annatriumleitenden Calciumphosphat-Gläsern* Staatsexamensarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2014.
- [213] K. Otto and M. E. Milberg, *Journal of the American Ceramic Society*, 1968, **51**(6), 326–329.
- [214] F. A. Fusco and H. L. Tuller, *Material Science and Engineering*, 1992, **B13**, 157–164.
- [215] A. Bunde, K. Funke, and M. D. Ingram, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, **105**.
- [216] Á. W. Imre, S. Voss, and H. Mehrer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, **4**(14), 3219–3224.

- [217] R. Kirchheim, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **272**(2-3), 85–102.
- [218] R. Kirchheim and D. Paulmann, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, **286**(3), 210–223.
- [219] R. P. Sreekanth Chakradhar, K. P. Rameh, J. L. Rao, and J. Ramakrishna, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, **64**, 641–650.
- [220] J. Swenson and S. Adams, *Physical review letters*, 2003, **90**(15), 155507.
- [221] V. Wesp, J. Zakel, M. Schäfer, I. Paulus, A. Greiner, and K.-M. Weitzel, *Electrochimica Acta*, 2015, **170**, 122–130.
- [222] E. Peled, D. Golodnitsky, and J. Penciner in *Handbook of Battery Materials*, ed. C. Daniel and J. O. Besenhard, Electrochemical technologies for energy storage and conversion; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011; pp. 479–523.
- [223] Q. G. Zhang, X. Zhang, B. Y. Cao, M. Fujii, K. Takahashi, and T. Ikuta, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(11), 114102.
- [224] C. Quiñones, W. Vallejo, and F. Mesa, *Applied Surface Science*, 2011, **257**(17), 7545–7550.
- [225] C. Herzig and Y. Mishin in *Diffusion in Condensed Matter*, ed. P. Heitjans and J. Kärger; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2005; pp. 337–366.
- [226] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, ACADEMIC PRESS INC., New York and London, volume i ed., 1963.
- [227] M. Schwartz, Deposition from Aqueous Solutions: An overview <http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/1.pdf>, 23.02.2016.
- [228] J. Loder Meyer *Elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen aus nichtwässrigen Systemen und Aktivierung von passivierten Metalloberflächen zur Abscheidung nanoporöser Schichten auswässrigen Lösungen* Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, 2006.
- [229] D. O. Raleigh, *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, **71**(6), 1785–1797.

- [230] M. Kozicki, M. Mitkova, M. Park, M. Balakrishnan, and C. Gopalan, *Superlattices and Microstructures*, 2003, **34**(3-6), 459–465.
- [231] Y. Lu, Z. Tu, and L. A. Archer, *Nature materials*, 2014, **13**(10), 961–969.
- [232] S. Fashu, C. D. Gu, J. L. Zhang, W. Q. Bai, X. L. Wang, and J. P. Tu, *Surface and Interface Analysis*, 2015, **47**(3), 403–412.
- [233] G. Roventi, R. Cecchini, A. Fabrizi, and T. Bellezze, *Surface and Coatings Technology*, 2015, **276**, 1–7.
- [234] R. Kremann, *Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässrigen Lösungen*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, 1914.
- [235] X. Ren and Y. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(8), 2923–2926.
- [236] G. C. Kostogloudis, N. Vasilakos, and C. Ftikos, *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17**, 1513–1521.
- [237] S. J. Skinner, *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3**(2), 113–121.
- [238] S. M. Haile, *Acta Materialia*, 2003, **51**(19), 5981–6000.
- [239] T. Kramer, Persönliche Mitteilung: ETEM-Studie an PMO nach K<sup>+</sup>-BIIT-Experiment: Email-Korrespondenz, 22.06.2016.
- [240] T. Schmid, Vorlesungsskript Analytische Chemie: Teil "Chromatographische und elektrophoretische Trennverfahren", 2011.
- [241] P. van der Heide, *Applied Surface Science*, 2006, **252**(19), 6456–6458.
- [242] P. van der Heide, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, **B(194)**, 489–502.
- [243] R. A. de Souza, J. A. Kilner, and J. F. Walker, *Materials Letters*, 2000, **43**, 43–52.
- [244] H. Ullmann, N. N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, 2000, **138**, 79–90.
- [245] J. Kreisel, B. Noheda, and B. Dkhil, *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 2009, **82**(9), 633–661.

- [246] Melanie Gräf *Untersuchungen zum Ionentransport in dünnen  $\text{Cu}_x\text{Ta}_{1+y}\text{S}_2$  und  $\text{PrMnO}_3$  Proben mit Hilfe des Bombardement Induzierten Ionentransports* Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2014.
- [247] M. Kleemeier and M. Sebald, *Adhäsion. Kleben und Dichten*, 2010, **12**, 40–46.
- [248] T. Kolling, A. Schlemmer, C. Pietzonka, B. Harbrecht, and K.-M. Weitzel, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 014105.
- [249] S. Schuld *Untersuchung thermionischer Alkali-Ionenemitter in einem erweiterten Temperaturbereich* Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2012.
- [250] G. W. Ehrenstein, G. Riedell, and P. Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag München Wien, 2. auflage ed., 2003.
- [251] Präzisions Glas & Optik GmbH, Datenblatt D263 T Dünnglas: Email-Korrespondenz, 2014.

# **Wissenschaftlicher Werdegang**

# Veröffentlichungen

---

J. Martin, T. Kramer, Ch. Jooss, K.-M. Weitzel, In Preparation, 2016,  
*Bombardment Induced Ion Transport – Part V: The Chemical Diffusion of Potassium Ions in PrMnO<sub>3</sub>.*

A. Hein, J. Zakel, J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, In Preparation, 2016,  
*Electrodifussion versus chemical diffusion in alkali calcium phosphate glasses – implication of structural changes.*

J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, Ch. Jooss, and K.-M. Weitzel,  
*Electrochimica Acta*, 2016, **191**, 616–623,  
*Transport of ions in a mixed Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ion conducting glass - electrodifussion profiles and electrochemical interphase formation.*

J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **430**, 73–78,  
*Effect of structure and composition on the DC-conductivity in calcium phosphate glasses of the type  $x \text{CaO} \cdot (55-x) \text{M}_2\text{O} \cdot 45 \text{P}_2\text{O}_5$  (M:Na, K, Rb, Cs).*

D. Budina, J. Zakel, J. Martin, P.V. Menezes, M. Schäfer, and K.-M. Weitzel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2014, **228**, 609-621,  
*Bombardment induced transport of Rb<sup>+</sup> through a K<sup>+</sup> conducting glass versus K<sup>+</sup> transport through a Rb<sup>+</sup> conducting glass.*

J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer and K.-M. Weitzel, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2013, pp. 1095-1098,  
*Ionic conductivities of calcium-phosphate glasses.*

P.V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, H. Staesche, B. Roling and K.-M. Weitzel,  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 20123-20128,  
*Bombardment induced ion transport – Part II Experimental potassium ion conductivities in borosilicate glass.*

P.V. Menezes, J. Martin, M. Schäfer, K.-M. Weitzel, *14th International Symposium on Electrets (ISE)*, 2011, pp. 37-38,  
*Bombardment Induced Ion Transport Through an Ion-conducting Ca30 glass.*



## Vorträge

---

J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, Ch. Jooss and K.-M. Weitzel,  
*Transport of ions in a mixed Na<sup>+</sup> /K<sup>+</sup> ion conducting glass - electrodiffusion profiles and electrochemical interphase formation,*  
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Regensburg, März 2016)

J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, Ch. Jooss and K.-M. Weitzel,  
*Transport of ions in a mixed Na<sup>+</sup> /K<sup>+</sup> ion conducting glass - electrodiffusion profiles and electrochemical interphase formation,*  
European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (Granada, Spanien, September 2015)

## Poster

---

J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, T. Kramer, Ch. Jooss, K.-M. Weitzel,  
*Charge transport at an internal interface - turning the interface into an interphase,*  
International Conference "Internal Interfaces ICII-2016" (Marburg, Mai 2016)

J. Martin, S. Mehrwald, M. Schäfer, K.-M. Weitzel,  
*Transport of ions in a mixed Na<sup>+</sup> / K<sup>+</sup> ion conducting glass - electrodiffusion profiles and electrochemical interphase formation,*  
Bunsentagung (Bochum, Mai 2015).

J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, K.-M. Weitzel,  
*The bombardment induced ion transport: Structure and composition dependence of the DC-conductivity in calcium-phosphate glasses,*  
International Conference on Diffusion in Materials (Münster, August 2014).

J. Martin, D. Budina, J. Zakel, M. Schäfer, B. Roling, K.-M. Weitzel,  
*The bombardment induced ion transport: Structure and composition dependence of the DC-conductivity in calcium-phosphate glasses,*  
Bunsentagung (Hamburg, Mai 2014).



# Danksagung

Während meiner Zeit als Doktorand an der Universität Marburg haben mich viele liebe Menschen begleitet, denen ich recht herzlich danken möchte, da sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit. Sie haben mir ein anspruchsvolles Thema zur eigenständigen Bearbeitung überlassen und standen mir stets beratend zur Seite. Es war mir eine große Freude mit Ihnen arbeiten zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Christian Jooss danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die erfolgreiche und fruchtbare Kooperation.

Ich bin froh darüber, im AKW so viele nette Personen kennengelernt zu haben, die verantwortlich für eine fabelhafte Arbeitsatmosphäre waren. Besonders danke ich Martin Schäfer und Anneli Hein für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Thilo Kramer (IMP Göttingen, AG Jooss) möchte ich für die TEM- und EDX-Aufnahmen und für die gute Kooperation meinen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Serviceabteilungen für die Hilfe bei technischen Fragestellungen. Stellvertretend für alle möchte ich Karl Keitzel (Mechanische Werkstatt), Werner Kröschel (Elektronik Werkstatt) und Jan Bamberger (Massenabteilung) für die außerordentlich gute Zusammenarbeit danken.

Den *weltbesten Chemikern* bin ich wegen der schönen Stunden und der gegenseitigen Unterstützung während des ganzen Studiums zutiefst zu Dank verpflichtet. Meiner Familie, die sich bis heute fragt, was ich eigentlich genau mache, danke ich für die vielen Ratschläge in unterschiedlichsten Lebenslagen.

Meiner Verlobten Sonja danke ich für die nie enden wollende Geduld. Ohne Deine tolle Unterstützung wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

